LARISSA RIBEIRO DA FONSECA

Síntese de amino-complexos de rutênio e suas aplicações como catalisadores em reações de metátese: polimerização *via* metátese por abertura de anel, metátese cruzada e autometátese

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos

2016

*Dedico este trabalho aos meus pais, Mozart e Maria
José, com todo meu amor, carinho e gratidão.
AMO VOCÊS!*

AGRADECIMENTOS

À agência de fomento FAPESP pela bolsa concedida para a realização deste projeto de Doutorado (Processo Fapesp: 2011/12571-7) e também pela bolsa BEPE (Processo Fapesp: 2012/23948-7).

Ao meu orientador Prof. Benedito, o meu agradecimento especial por toda a sua dedicação, atenção, apoio, amizade e puxões de orelha nesses quase 9 anos de convívio. Desde a minha iniciação científica, foi ele quem me ensinou a pesquisar e a ser uma pesquisadora. Agradeço por todo o conhecimento compartilhado comigo, por todas as boas discussões e por sempre me orientar na pesquisa e no meu crescimento. A todos os colegas e amigos de laboratório que passaram pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica, com os quais eu pude compartilhar conhecimento e companheirismo.

Ao Instituto de Química de São Carlos e a todos os seus funcionários que desde 2007 fazem parte do meu dia a dia. Meu agradecimento especial à Vero pela sua amizade, carinho, preocupação e apoio por todos esses quase 9 anos. E também meu agradecimento à Cláudia, Gi e Silmara pelo carinho, amizade e apoio.

Ao Prof. Nougá pela concessão de uma bolsa no ano de 2011 para o desenvolvimento de parte da pesquisa do projeto GERATEC no IQSC.

À agência de fomento CAPES pela bolsa PDSE (BEX 14029/13-8).

I would also like to thank all the members of Polymer Composites Research Group and Materials Science and Engineering Department at Iowa State University for their help and support during my internship as part of my PhD, especially Dr. Michael R. Kessler, Dr. Samy A. Madbouly and Dr. James A. Bergman.

Aos meus amigos que eu tanto agradeço por tê-los em minha vida. São eles que estão sempre ao meu lado na alegria e na tristeza.

O meu último agradecimento, e mais que especial, à minha família. Se não fossem os incentivos e esforços do meu pai e da minha mãe eu não teria dado o pontapé inicial dessa jornada. Obrigada pai, mãe, Fer, Raíssa e Duda por sempre estarem ao meu lado em todas as minhas decisões, todas as minhas conquistas e desânimos da vida.

"Do céu, só sol e chuva."

(Meu pai, Mozart S. Fonseca)

*"Conhecimento nunca é demais,
pois é a única coisa que não podem tirar de você."*

(Meu pai, Mozart S. Fonseca)

*"No fim tudo dá certo.
Se não der certo, é porque ainda não chegou ao fim."*

(Minha mãe, Maria José R. Fonseca)

RESUMO

Fonseca, L. R. **Sínteses de amino-complexos de rutênio e suas aplicações como catalisadores em reações de metátese: polimerização *via* por metátese abertura de anel, metátese cruzada e autometátese.** 2016. 158 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Os não-carbeno complexos pentacoordenados do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, sendo as aminas pirrolidina, azocano e dietilamina, foram sintetizados e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo-31 e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$, já publicados na literatura, também foram sintetizados para dar a continuidade aos estudos. Estudos da teoria do funcional da densidade dos complexos foram realizados para buscar melhor interpretação dos resultados experimentais obtidos. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ exibiu uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada em solução, com a amina na posição apical e as trifenilfosfinas estão *trans*-posicionada. Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dietilamina})]$ exibiram geometria do tipo bipirâmide trigonal na qual as duas trifenilfosfinas estão *trans*-posicionadas no eixo axial. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ exibiu boa atividade catalítica nas polimerizações de norborneno e norbornadieno, tanto em atmosfera de argônio quanto em ar a 25 °C, como observado com os complexos similares $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$. Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dietilamina})]$ obtiveram baixo rendimento de polimerização mesmo a 40 °C. Acredita-se que a geometria do tipo pirâmide de base quadrada seja a ativa para formação da espécie metal-carbeno com o etil diazoacetato no período de indução e favorável para iniciar a reação de polimerização *via* metátese por abertura de anel. A geometria do tipo bipirâmide trigonal pode dificultar o período de indução. Os estudos teóricos corroboraram com essa discussão. Os polinorbornenos, polinorbornadienos e

seus copolímeros obtidos com os três complexos ativos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13, calorimetria exploratória diferencial, análise dinâmico-mecânica, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ foi eficiente na metátese cruzada entre lignina metacrilada e o 10-undecen-1-ol para modificar a lignina Protobind 2400, e a lignina modificada foi solúvel em diversos solventes. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ também foi utilizado na autometátese da olefina terminal do 10-undecen-1-ol para obtenção de um diol que foi usado como segmento flexível e extensor de cadeia em reações de poliuretanas com óleo de mamona ou poli(ϵ -caprolactona) diol. Esse diol, quando utilizado em pequenas quantidades (10% em massa) nas poliuretanas derivadas do óleo de mamona, foi capaz de prover características adesivas a um material inicialmente rígido. Os resultados das reações de poliuretanas derivadas da poli(ϵ -caprolactona) diol não apresentaram resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Metátese. Rutênio. ROMP. Lignina. Poliuretana. Óleo de mamona. Poli(ϵ -caprolactona) diol.

ABSTRACT

Fonseca, L. R. **Syntheses of ruthenium-amine-based complexes and its applications in metathesis reactions: ring opening metathesis polymerization, cross metatathesis and self-metathesis.** 2016. 158 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Non-carbene five-coordinate $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ complexes, with pyrrolidine, azocane and diethylamine, were synthesized and characterized by elemental analysis, infrared absorption spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, phosphorus-31 nuclear magnetic resonance and electron paramagnetic resonance. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{perhydroazepine})]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$, already reported in the literature, were also synthesized to give continuity to the studies. Density functional theory studies of the complexes were performed to complete and improve the experimental studies. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pyrrolidine})]$ presented a square pyramidal geometry in solution, with the amine in the apical position and *trans*-positioned phosphines. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocane})]$ and $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{diethyl amine})]$ exhibited a trigonal bipyramidal geometry in solution, with two phosphine molecules *trans*-positioned in the axial axis. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pyrrolidine})]$ presented activity for ring opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene under either air or inert atmosphere of argon at 25 °C, as observed with the parent complexes with perhydroazepine and piperidine. The latter three complexes presented square pyramidal geometries and high yields of polynorbornene and polynorbornadiene, different from the trigonal bipyramidal geometry of the complexes with azocane and diethylamine, which showed lower yields for polymerization even at 40 °C. This suggests that the cyclic amines in the apical position of the square pyramidal geometry provoke less steric hindrance, which provides prompt reactivity for ring opening metathesis polymerization. The bipyramidal geometry can hinder the induction period. Theoretical studies corroborate this discussion. The polynorbornenes, polynorbornadienes, and their copolymers obtained with the three active complexes were characterized by carbon-13 nuclear magnetic resonance, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical

analysis, thermogravimetry analysis, and scanning electron microscopy. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{perhydroazepine})]$ was efficient to perform cross metathesis between the methacrylate lignin and 10-undecen-1-ol to modify the Protobind 2400 lignin, and the modified lignin was soluble in several solvents. Self-metathesis of the terminal olefin in 10-undecen-1-ol was conducted in the presence of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{perhydroazepine})]$ and ethyl diazoacetate to form a bioderived diol. The diol was utilized as soft segment and chain extender in polyurethane reactions with castor oil or poly(ϵ -caprolactone) diol. At only 10 wt% of the diol, an adhesive characteristic was observed in the castor oil-based polyurethane. The results from poly(ϵ -caprolactone) diol-based polyurethane were not satisfactory.

Keywords: Metathesis. Ruthenium. ROMP. Lignin. Polyurethane. Castor oil. Poly(ϵ -caprolactone) diol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Reação de metátese do propeno para obtenção de 1-buteno.	22
Figura 1.2 - Ilustração do mecanismo ciclometalobutano proposto por Chauvin e Herisson.	23
Figura 1.3 – Principais tipos de reações de metátese.	24
Figura 1.4 - Mecanismo da reação de ROMP.	25
Figura 1.5 – Mecanismo da reação de metátese cruzada.	25
Figura 1.6 – Óleos vegetais naturais (óleo de mamona) e modificados (óleo de soja epoxidado e Dilulin®)	27
Figura 1.7 – Monômeros derivados de óleos vegetais para ROMP: derivados do óleo de mamona (BCO, NMCA, NCO e NCA), derivado do óleo de soja (NMSA) e derivado do óleo de linhaça (NMDA).	28
Figura 1.9 – Estrutura de diferentes fosfinas do tipo PR_3 com seus valores de pK_a e θ .30	
Figura 1.10 – Estrutura de diferentes aminas utilizadas pelo Grupo para síntese de novos complexos de rutênio.	31
Figura 2.1 - Catalisadores de primeira (G1) e segunda (G2) de Grubbs; e o catalisador de Schrock.	40
Figura 2.2 - Representação das estruturas das aminas estudadas e seus pK_a	42
Figura 2.3 - Espectro de IV em pastilha de Csl do complexo 3	45
Figura 2.4 - Espectro de IV em pastilha de Csl do complexo 4	45
Figura 2.5 - Espectro de IV em pastilha de Csl do complexo 5	46
Figura 2.6 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo 3 em $CDCl_3$	47
Figura 2.7 - Possíveis estruturas do complexo 3 em $CDCl_3$	47
Figura 2.8 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo 3 com excesso de PPh_3 em $CDCl_3$	48
Figura 2.9 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo 4 em $CDCl_3$	49
Figura 2.10 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo 5 em $CDCl_3$	50

Figura 2.11 - Estruturas propostas para os amino-complexos de rutênio 3 , 4 e 5	50
Figura 2.12 - Estruturas propostas para os amino-complexos de rutênio 1 - 4	52
Figura 2.13 - Estruturas do NBE e poliNBE.	52
Figura 3.1 - Fórmulas estruturais dos monômeros e dos seus polímeros obtidos <i>via</i> ROMP.	59
Figura 3.2 - Fórmulas estruturais dos monômeros.	61
Figura 3.3 - Mecanismo de reação da ROMP de NBE com o não-carbeno complexo 2 a partir dos métodos computacionais.	66
Figura 3.4 - Valores de rendimento de poliNBE com 3 em diferentes tempos de reação e volume de CHCl ₃ em atmosfera de argônio a 25 °C.	68
Figura 3.5 - Valores de rendimento de poliNBE com 3 em diferentes tempos de reação e volume de CHCl ₃ em atmosfera de ar a 25 °C.	69
Figura 3.6 - Estruturas do <i>cis</i> -poliNBE e <i>trans</i> -poliNBE.	70
Figura 3.7 - Espectros de RMN ¹³ C do poliNBE com 3 (por 5 min ou 120 min).	72
Figura 3.8 – Micrografias dos filmes de poliNBE sintetizados com os complexos 1 (esquerda) e 3 (direita).	73
Figura 3.9 – Curvas DSC dos poliNBEs sintetizados com 1 , 2 e 3	74
Figura 3.10 – Curvas DMA dos filmes de poliNBEs sintetizados com 1 , 2 e 3	75
Figura 3.11 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos poliNBEs sintetizados com 1 , 2 e 3	77
Figura 3.12 - Representação da polimerização do NBD através da ROMP para formar um polímero com ligações cruzadas.	78
Figura 3.13 - Ilustração da dupla e mono-coordenação do NBD ao centro metálico.	80
Figura 3.14 - Espectro de RMN ¹ H do complexo 3 em um solução de NBD em CDCl ₃	81
Figura 3.15 - Espectro de RMN COSY do complexo 3 em um solução de NBD em CDCl ₃	82
Figura 3.16 - Representação da copolimerização do NBD e NBE através da ROMP para formar um copolímero com ligações cruzadas.	83

Figura 3.17 - Micrografias dos filmes de poliNBE (A), 80/20 poli(NBE-co-NBD) (B), 20/80 poli(NBE-co-NBD) (C) e poliNBD (D) com 1 em ar.	86
Figura 3.18 - Micrografias dos filmes de poliNBE (A), 80/20 poli(NBE-co-NBD) (B), 20/80 poli(NBE-co-NBD) (C) e poliNBD (D) com 3 em ar.	87
Figura 3.19 – Curvas DSC dos poliNBDs sintetizados com 1 , 2 e 3	88
Figura 3.20 – Curvas DMA dos filmes de 80/20 poli(NBE-co-NBD) sintetizados com 1 , 2 e 3	89
Figura 3.21 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos poliNBDs sintetizados com 1 , 2 e 3	91
Figura 3.22 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos 80/20 poli(NBE-co-NBD) sintetizados com 1 , 2 e 3	92
Figura 3.23 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos 20/80 poli(NBE-co-NBD) sintetizados com 1 , 2 e 3	93
Figura 4.2 - Reação para obtenção da lignina metacrilada <i>via</i> esterificação com o anidrido metacrílico.	102
Figura 4.3 – Metátese cruzada entre lignina metacrilada e o 10-undecen-1-ol.	103
Figura 4.4 - Espectro de RMN ³¹ P da lignina Protobind 2400.	106
Figura 4.5 - Espectro de RMN ³¹ P da lignina metacrilada.	106
Figura 4.6 - Espectro de RMN ³¹ P da lignina modificada com o complexo 1	107
Figura 4.7 – Curvas DSC da lignina Protobind 2400 e da lignina metacrilada	108
Figura 4.8 – Curvas DSC da lignina modificada com o complexo 1	108
Figura 4.9 – Curvas DSC do 10-undecen-1-ol.	109
Figura 4.10 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em N ₂	111
Figura 4.11 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar.	112
Figura 5.1 - Esquema da reação de autometátese para obtenção do diol.	120
Figura 5.2 - Representação da reação para obter a poliuretana derivada do óleo de mamona.	121

Figura 5.3 - Representação da reação para obter a poliuretana derivada do PCL diol.	122
Figura 5.4 - Espectros de RMN ^1H do 10-undecen-1-ol (acima) e do diol (abaixo).....	126
Figura 5.5 - Espectros de RMN ^{31}P do 10-undecen-1-ol e do diol.	126
Figura 5.6 - Espectros de RMN ^1H em 3D das PUs derivadas do óleo de mamona em CDCl_3	128
Figura 5.7 - Espectros de RMN ^1H em 3D entre 6 e 3 ppm das PUs em CDCl_3	128
Figura 5.8 - Cromatogramas de SEC das PUs derivadas do óleo de mamona	130
Figura 5.9 - Curvas DSC dos PUs derivados do óleo de mamona.....	131
Figura 5.10 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) das PUs derivadas do óleo de mamona em N_2	133
Figura 5.11 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) das PUs derivadas do óleo de mamona em ar.	134
Figura 5.12 - G' , G'' e η^* dependentes da frequência angular em diferentes temperaturas para a amostra PU80c20d.	136
Figura 5.13 - G' , G'' e η^* dependentes da frequência angular para todas as amostras de PUs derivadas do óleo de mamona a 20°C	137
Figura 5.14 - Curvas de aderência da amostra PU90c10d.	138
Figura 5.15 - Espectros de RMN ^1H em 3D das PUs derivadas do PCL diol em CDCl_3	139
Figura 5.16 - Curvas DSC das PUs derivadas do PCL diol.....	141
Figura 5.17 - Curvas DSC das PUs derivadas do PCL diol para mostrar a temperatura de fusão (T_f).	141
Figura 5.18 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em N_2 das PUs derivadas do PCL diol.....	143
Figura 5.19 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) das PUs em ar derivadas do PCL diol.....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição de alguns óleos vegetais	26
Tabela 2.1 - Resultado de análise elementar de CHN para os complexos 3 , 4 e 5	44
Tabela 3.1 – Valores de rendimento, M_w , IPD e razão $\text{rend. argônio}/\text{rend. ar}$ de poliNBE com 3 em diferentes tempos de reação, volume de CHCl_3 e atmosfera de reação a 25 °C.	67
Tabela 3.2 - Valores de σ_c dos poliNBEs sintetizados com 3 por 5 ou 120 min de reação em 2 mL de CHCl_3 em atmosfera de argônio a 25 °C.	71
Tabela 3.3 - Valores de T_g dos poliNBEs sintetizados com os complexos 1 , 2 e 3	73
Tabela 3.4 - Valores de rendimento e razão $\text{rend. argônio}/\text{rend. ar}$ de poliNBD com 3 em diferentes tempos de reação, volume de CHCl_3 e atmosfera de reação a 25 °C.	79
Tabela 3.5 - Valores de rendimento, M_w , IPD e razão $\text{rend. argônio}/\text{rend. ar}$ de poli(NBE-co-NBD) com 3 em diferentes porcentagens dos monômeros e atmosfera de reação a 25 °C em 2 mL de CHCl_3 por 120 min.	83
Tabela 3.6 - Valores de M_w e IPD poli(NBE-co-NBD) com 1 e 2 em diferentes porcentagens dos monômeros. Reações foram conduzidas em atmosfera de argônio a 40 °C em 2 mL de CHCl_3 por 5 min (com 1) e por 120 min (com 2).	84
Tabela 3.7 - Porcentagem de inchamento dos polímeros e copolímeros utilizando diferentes complexos	85
Tabela 3.8 - Porcentagem ligação cruzada dos polímeros e copolímeros utilizando diferentes complexos	85
Tabela 3.9 - Valores de T_g dos poliNBDs e poli(NBE-co-NBD) sintetizados com os complexos 1 , 2 e 3	88
Tabela 3.10 – Valores de rendimento de poliENB e poliDCPD sintetizados com 1 , 2 e 3 em diferentes temperaturas em atmosfera de ar, em 2 mL de CHCl_3 por 120 min.	94
Tabela 4.1 - Resultados da análise elementar e RMN ^{31}P	105
Tabela 4.2 – Porcentagem de massa perdida dos compostos em cada faixa de temperatura	110
Tabela 4.3 - Relação de solventes em que cada composto foi completamente solúvel	113

Tabela 5.1 - Resultados da SEC das PUs derivados do óleo de mamona	129
Tabela 5.2 - Propriedades térmicas dos PUs derivados do óleo de mamona	132
Tabela 5.3 - Valores de η_0 (Pa.s) para as PUs derivadas do óleo de mamona em diferentes temperaturas	135
Tabela 5.4 - Resultados da SEC das PUs derivadas do PCL diol.....	139
Tabela 5.5 - Valores de T_g e T_f obtidos das curvas de DSC das PUs derivadas do PCL diol.....	140
Tabela 5.6 - Valores de T_{10} e T_{50} obtidos das curvas TGA das PUs derivadas do PCL	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADMET	Metátese de dienos acíclicos (do inglês, <i>Acyclic Diene Metathesis</i>).
CE	Extensor de cadeia (do inglês, <i>chain extender</i>)
CM	Metátese cruzada (do inglês, <i>Cross Metathesis</i>),
COSY	Espectroscopia de correlação bidimensional (do inglês, <i>Correlation Spectroscopy</i>)
DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho
DCPD	Diciclopentadieno
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica (do inglês, <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês, <i>Derivate Thermogravimetry</i>)
E'	Módulo de armazenamento em tensão
E''	Módulo de perda em tensão
EDA	Etil diazoacetato
ENB	5-etilnorborneno
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica (do inglês, <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
G'	Módulo de armazenamento em cisalhamento
G''	Módulo de perda em cisalhamento
HS	Segmento rígido (do inglês, <i>hard segment</i>)
IPD	Índice de polidispersividade ou polidispersão
IPDI	Diisocianato de isoforona

IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_n	Massa molar numérica média
M_w	Massa molar ponderal média
NBD	Norbornadieno
NBE	Norborneno
PCL diol	Poli(ε-caprolactona) diol
Poli(NBE-co-NBD)	Copolímero aleatório dos monômeros norborneno e norbornadieno
PolinBD	Polinorbornadieno
PolinBE	Polinorborneno
PU	Poliuretana
RCM	Metátese por fechamento de anel (do inglês, <i>Ring Closing Metathesis</i>)
Rend.	Rendimento
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
RMN ³¹P	Ressonância Magnética Nuclear de fósforo
ROM	Metátese por abertura de anel (do inglês, <i>Ring Opening Methatesis</i>)
ROMP	Polimerização <i>via</i> metátese por abertura de anel (do inglês, <i>Ring Opening Metathesis Polymerization</i>)
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho (do inglês, <i>Size Exclusion Chromatography</i>)
SS	Segmento flexível (do inglês, <i>soft segment</i>)
T₅	Temperatura na qual 5% da massa do material foi perdida
T₅₀	Temperatura na qual 50% da massa do material foi perdida

$\tan \delta$	Coeficiente de amortecimento
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
T_f	Temperatura de fusão
UV-VIS	Ultravioleta e visível
η^*	Viscosidade complexa em cisalhamento
η_0	Viscosidade do platô Newtoniano quando a taxa de cisalhamento tende à zero
σ_c	Fração de estrutura <i>cis</i> do polímero
ω	Frequência angular

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este trabalho está organizado em capítulos correspondentes aos manuscritos publicados (APÊNDICE A), bem como aos aceitos (APÊNDICE B) a revistas científicas.

Capítulo 1 abrange uma introdução geral sobre metátese de olefinas, que é o tema principal desta tese. As reações de polimerização *via* metátese por abertura de anel (ROMP, do inglês *Ring Opening Metathesis Polymerization*), metátese cruzada e autometátese são abordadas neste capítulo. Adicionalmente, será apresentada uma introdução sobre óleos vegetais e lignina como fontes renováveis no desenvolvimentos de novos materiais.

Capítulo 2 envolve a síntese e caracterização de novos amino-complexos de rutênio do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ com as aminas pirrolidina, azocano e dietilamina para atuarem em reações de metátese de olefinas. Além disso, são citados estudos inéditos dos complexos com as aminas peridroazepina e piperidina para complementar os trabalhos já publicados.

Capítulo 3 apresenta a atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ em ROMP de norborneno (NBE), norbornadieno (NBD), dicitlopentadieno (DCPD) e 5-etil norborneno (ENB). Este capítulo inclui os resultados já publicados e alguns inéditos obtidos a partir de complexos com as aminas peridroazepina e piperidina, para que se compare o efeito das diferentes aminas cíclicas na reatividade dos complexos nas reações de polimerizações.

Capítulo 4 introduz a reação de metátese cruzada entre lignina metacrilada e o 10-unden-1-ol utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$. Esta lignina modificada foi analisada para verificar a sua solubilidade em vários solvente.

Capítulo 5 apresenta a síntese e caracterização do novo diol derivado do ácido ricinoleico sintetizado por auto-metátese com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$. Esse diol foi aplicado como segmento flexível e extensor de cadeia em reações de poliuretanas com óleo de mamona e poli(ϵ -caprolactona) diol.

Capítulo 6 reúne uma consideração geral sobre todos os estudos realizados neste trabalho.

SUMÁRIO

1 CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	22
1.1 INTRODUÇÃO	22
1.1.2 Metátese de Olefinas	22
1.1.3 O uso de fontes renováveis no desenvolvimento de polímeros	26
1.1.4 Proposta	29
REFERÊNCIAS	33
2 CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE AMINO-COMPLEXOS DE RUTÊNIO PARA REAÇÕES DE METÁTESE DE OLEFINAS	39
2.1 INTRODUÇÃO	39
2.1.1 Objetivos específicos	41
2.2 EXPERIMENTAL	42
2.2.1 Observações gerais	42
2.2.2 Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ (1) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (2)	42
2.2.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (3) ¹⁵	42
2.2.4 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ (4)	43
2.2.5 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dietilamina})]$ (5) ¹⁵	43
2.2.6 Caracterização	43
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
2.3.1 Caracterização dos complexos 3, 4 e 5	44
2.3.2 Estudos teóricos dos complexos por métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	50
2.3.3 Testes iniciais da atividade dos complexos em ROMP	52
2.4 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55
3 CAPÍTULO 3: ATIVIDADE DOS COMPLEXOS EM ROMP E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS	58
3.1 INTRODUÇÃO	58
3.1.1 Objetivos específicos	60
3.2 EXPERIMENTAL	61
3.2.1 Observações gerais	61
3.2.2 Reação de ROMP	61
3.2.3 Caracterização	62
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.3.1 Uma breve discussão sobre o mecanismo de reação	64
3.3.2 Atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (3) em ROMP de NBE	66
3.3.3 Caracterização dos poliNBEs	70
3.3.4 Atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (3) em ROMP de NBD e copolímeros	78
3.3.5 Atividade dos complexos 1, 2 e 3 em ROMP de DCPD e ENB	94

3.4 CONCLUSÃO.....	95
REFERÊNCIAS.....	96

4 CAPÍTULO 4: LIGNINA MODIFICADA A PARTIR DA METÁTESE CRUZADA COM O USO DE AMINO-COMPLEXOS DE RUTÊNIO	100
4.1 INTRODUÇÃO	100
4.1.1 Objetivos específicos	101
4.2 EXPERIMENTAL.....	102
4.2.1 Observações gerais	102
4.2.2 Reação para obtenção da lignina metacrilada.....	102
4.2.3 Metátese cruzada	103
4.2.4 Caracterização.....	103
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
4.4 CONCLUSÃO.....	114
REFERÊNCIAS.....	115

5 CAPÍTULO 5: AUTOMETÁTESE DO 10-UNDECEN-1-OL UTILIZANDO COMPLEXO DE RUTÊNIO E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE POLIURETANAS.....	117
5.1 INTRODUÇÃO	117
5.1.1 Objetivos específicos	118
5.2 EXPERIMENTAL.....	120
5.2.1 Observações gerais	120
5.2.2 Autometátese do 10-undecen-1-ol.....	120
5.2.3 Reações de poliuretanas	120
5.2.4 Caracterização.....	122
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	125
5.3.1 Autometátese do 10-undecen-1-ol.....	125
5.3.2 Poliuretanas derivadas do óleo de mamona.....	127
5.3.3 Poliuretanas derivadas do PCL diol.....	138
5.4 CONCLUSÃO.....	145
REFERÊNCIAS.....	146

6 CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	150
--	------------

APÊNDICE A - LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS.....	152
APÊNDICE B - LISTA DE ARTIGOS ACEITOS.....	153
APÊNDICE C - LISTA DE ARTIGOS SUBMETIDOS.....	154
APÊNDICE D - LISTA DE ARTIGOS EM PROGRESSO	155
APÊNDICE E - TRABALHOS APRESENTADOS EM ANAIS DE EVENTOS.....	156

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1 CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.2 Metátese de Olefinas

A palavra metátese é oriunda da palavra "*metatithemi*" de origem grega que significa "troca de lugar".¹ Enquanto em gramática trata-se do rearranjo de fonemas ou sílabas gerando palavras com sentidos diferentes (ex: caco, coca), em química de metátese, refere-se à troca de átomos ou grupos de átomos entre duas olefinas (alcenos). Assim, metátese de olefinas é uma reação na qual ligações insaturadas de carbono-carbono são quebradas e rearranjadas, caracterizada como um "embaralhamento" de carbonos de hibridização do tipo sp^2 .¹

A primeira observação deste tipo de reação foi em 1956 no Departamento de Petroquímica da Dupont, quando passou-se propeno por um sistema contendo molibidênio-alumínio e obteve-se no gás de saída uma mistura de etileno e 1-buteno (Figura 1.1).²

Figura 1.1 - Reação de metátese do propeno para obtenção de 1-buteno.

Fonte: Autoria própria.

Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores nas indústrias petroquímicas e deu-se início à busca pelo mecanismo deste tipo de reação, na qual um complexo de transição pode catalisar essa reação.^{3,4}

Estudos mostraram que ocorria a clivagem e formação da ligação dupla, e sugeriram a formação de um intermediário ciclobutano com um átomo metálico no centro.^{5,6} Em 1971, Yves Chauvin e Jean-Louis Herisson, contestaram a proposta do átomo de metal no centro do ciclobutano e propuseram que a reação é facilitada e iniciada pela formação de um complexo metal-carbeno.^{7,8} Então, um intermediário

ciclometalobutano é formado, mas o ciclo é rompido e, gerando uma nova olefina e um novo complexo metal-carbeno, como ilustrado na Figura 1.2.^{7,8}

Figura 1.2 - Ilustração do mecanismo ciclometalobutano proposto por Chauvin e Herisson.

Fonte: Autoria própria.

Com a confirmação de que um complexo metal-carbeno é a espécie que inicia a reação, muitos pesquisadores iniciaram a busca por eficientes complexos metal-carbeno para atuarem neste tipo de reação. Robert H. Grubbs e Richard R. Shrock lideraram o campo de metátese de olefinas com o desenvolvimento de catalisadores eficientes de rutênio, molibdênio e tungstênio para este tipo de reação. Com o desenvolvimento desses catalisadores, a metátese de olefinas ganhou destaque na síntese orgânica quanto ao desenvolvimento de novas moléculas insaturadas e na química de polímeros. Em 2005, Yves Chauvin, Robert H. Grubbs e Richard R. Shrock foram agraciados com o Prêmio Nobel pelo estudo e desenvolvimento na área de metátese de olefinas.⁸⁻¹⁰

Dependendo do substrato e das condições de reação, existem diferentes tipos de metátese de olefinas. As principais reações estão ilustradas na Figura 1.3: Metátese por fechamento de anel (RCM, do inglês *Ring Closing Metathesis*), Metátese por abertura de anel (ROM, do inglês *Ring Opening Metathesis*), Metátese cruzada (CM, do inglês *Cross Metathesis*), Polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP, do inglês *Ring Opening Metathesis Polymerization*) e Metátese de dienos acíclicos (ADMET, do inglês *Acyclic Diene Metathesis*). RCM, ROM e CM são utilizadas na síntese orgânica, enquanto ROMP e ADMET nas reações de polimerização.

Figura 1.3 – Principais tipos de reações de metátese.

Fonte: Autoria própria.

ROMP é uma reação muito utilizada para obtenção de polímeros insaturados devido à retenção da insaturação ao longo do crescimento da cadeia. O mecanismo de reação é dividido em três principais etapas e está ilustrado na Figura 1.4: (1) na etapa de iniciação, a primeira unidade monomérica é coordenada ao centro metálico, formando a espécie intermediária instável que é o ciclometalobutano, para então ocorrer o rearranjo das ligações, formando a primeira unidade polimérica; (2) na etapa de propagação, a nova espécie metal-carbeno formada reage com mais unidades monoméricas, formando novamente os ciclometalobutanos e crescendo a cadeia por meio da mesma seqüência de reação que ocorreu na etapa de iniciação. Isto continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metal-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero, caracterizando a reação do tipo polimerização viva (*living polymerization*); (3) na etapa de terminação, a reação pode ser finalizada por adição de um agente de terminação de cadeia.

A reação de metátese cruzada ocorre entre duas olefinas diferentes na qual tem-se a troca dos grupos dos carbonos que formam a ligação dupla, formando outras duas novas olefinas. É uma reação muito utilizada na síntese orgânica para obtenção de novas moléculas insaturadas que podem ser funcionalizadas. O mecanismos dessa

reação está representado na Figura 1.5. Quando se tem duas olefinas iguais, denomina-se autometátese.

Figura 1.4 - Mecanismo da reação de ROMP.

Iniciação:

Propagação:

Terminação:

Fonte: Autoria própria.

Figura 1.5 – Mecanismo da reação de metátese cruzada.

Fonte: Autoria própria.

1.1.3 O uso de fontes renováveis no desenvolvimento de polímeros

Nos últimos anos, tem-se despertado o interesse no desenvolvimento de novos materiais derivados de fontes renováveis, tanto na academia quanto na indústria, para que seja reduzida a dependência dos materiais à base de petróleo e explorar fontes alternativas, atendendo à preocupação com a sustentabilidade ambiental.¹¹ Óleos vegetais e ligninocelulose são os recursos naturais renováveis disponíveis mais abundantes. Eles têm sido bastante usados na química de polímeros por conta da sua natureza renovável, baixo custo, facilidade de transformação, emissão mínima de compostos orgânicos voláteis e biodegradáveis.¹²⁻¹⁴

Os óleos vegetais consistem de um triglicerídeo (uma molécula de glicerol ligada a três ácidos graxos) e ácidos graxos livres, sendo que cada tipo de óleo apresenta uma composição diferente dos ácidos graxos (Tabela 1.1). As cadeias de ácido graxo contêm de 14 a 22 carbonos, podem conter até três duplas ligações e grupos funcionais (hidroxila ou anel epóxido, por exemplo).¹⁵ A presença de dupla ligação e grupos funcionais dão a possibilidade de funcionalizar e obter novas moléculas.

Tabela 1.1 - Composição de alguns óleos vegetais

	ácido oleico (C18:1) (%)	ácido linoleico (C18:2) (%)	ácido linolênico (C18:3) (%)	algum ácido especial (%)
óleo de coco babaçu	12,2	1,6		51,5 (ácido láurico)
óleo de mamona	7,0	5,0		86-90 (ácido ricinoleico)
óleo de linhaça	12,0 - 34,0	17 - 24	35 - 60	-
óleo de soja	22 - 34	43 - 56	5 - 11	-
óleo de milho	-	60,9	21,0	-
óleo de canola	29,1	57,7	-	-

Fonte: Autoria própria

A literatura tem mostrado que os óleos e seus derivados podem formar polímeros e compósitos com diferentes aplicações e podem possuir propriedades térmica e mecânicas iguais ou melhores que seus petroquímicos semelhantes.^{11,14,16} Os grupos

funcionais (hidroxila, carboxila e epóxido) ou insaturações presentes nos óleos, como por exemplo, no óleo de mamona, soja e linhaça, podem ser utilizados para futuras reações químicas (Figura 1.6). Por exemplo, as insaturações do óleo de soja podem ser epoxidadas (Figura 1.6) e pode-se formar polióis a partir da abertura do anel epóxi, e assim, serem utilizados nas reações de poliuretanas.¹⁷⁻²⁰ O óleo de soja epoxidado é vendido comercialmente. Dilulin® é um óleo vegetal disponível comercialmente e apresenta uma unidade bicíclica tipo norborneno que foi inserida por uma reação Diels-Alder entre óleo de linhaça e ciclopentadieno a 260 °C em alta pressão (Figura 1.6).²¹⁻²³

Em ROMP, a funcionalização de óleos vegetais com bicíclicos para sua polimerização tem sido muito explorada. Os bicíclicos, por exemplo, 5-norborneno-2,3-ácido dicarboxílico ou 5-norborneno-2-ácido carboxílico podem reagir com a hidroxila presente no óleo de mamona, ou com a carboxila do ácido graxo provindo do triglicerídeo, formando novos norbonenos funcionalizados com óleo vegetal que podem formar polímeros a partir da reação de ROMP (Figura 1.7).^{11,24}

Figura 1.6 – Óleos vegetais naturais (óleo de mamona) e modificados (óleo de soja epoxidado e Dilulin®)

Fonte: Autoria própria.

Figura 1.7 – Monômeros derivados de óleos vegetais para ROMP: derivados do óleo de mamona (BCO, NMCA, NCO e NCA), derivado do óleo de soja (NMSA) e derivado do óleo de linhaça (NMDA).

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de XIA, Y. et al, 2012, p. 1902.

A lignina (do latim *lignum* que significa madeira) é um dos três principais constituintes da madeira, junto com a celulose e a hemicelulose. Ela é responsável pela rigidez, impermeabilidade e resistência dos tecidos vegetais. No mundo, a lignina é o segundo polímero natural mais abundante e a maior fonte de carbono renovável, depois da celulose.²⁵ É uma das substâncias aromáticas mais abundante na natureza e a maior contribuidora de matéria orgânica no solo.^{26,27} É uma macromolécula tridimensional, altamente ramificada, hidrofóbica, altamente irregular em sua constituição e amorfa. Um modelo da lignina foi proposto por Adler em 1977 (Figura 1.8).^{26,28} Modificações químicas na lignina são interessantes na ciência, pois busca-se melhorar a solubilidade da lignina em solventes orgânicos e poder aplicar a lignina modificada em outros sistemas. Os grupos hidroxila presentes na lignina são sítios de funcionalização altamente reativos.

Figura 1.8 – Estrutura proposta para a lignina.

Fonte: CALVO-FLORES et al, 2010, p. 1227.

1.1.4 Proposta

Em nosso Grupo de Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, complexos de rutênio do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{III}})_x(\text{N}^{\text{III}})_y]$, combinando diferentes fosfinas e aminas, são sintetizados e estudados para atuarem em reações de metátese de olefinas.²⁹⁻⁴² Buscou-se obter novos complexos por reações simples e uso de reagentes de baixo custo e acessíveis. A principal característica desses complexos é a formação *in-situ* da espécie metal-carbeno pela adição de um etil diazo composto. Os complexos estudados não precisam de condições especiais de estocagem e manipulação. De nosso conhecimento, nosso Grupo é o único no Brasil que ainda busca desenvolver novos complexos para serem aplicados

em catálise homogênea nas reações de metátese. Atualmente, o Grupo conta com mais de 20 artigos publicados na área.

Os ligantes de fósforo trivalente, por exemplo, fosfinas do tipo PR_3 (Figura 1.9) são muito utilizados em complexos para catálise homogênea. Os valores de pK_a das fosfinas influenciam na reatividade dos complexos. A variação do substituinte R *via* efeito eletrônico regula a doação σ ($\text{M} \leftarrow \text{P}$) e a retrodoação π ($\text{M} \rightarrow \text{P}$) de elétrons. Ainda, os grupos R podem ser volumosos, dependendo do valor do ângulo de cone (θ), propiciando um controle estérico na esfera de coordenação do centro metálico para coordenação e ativação dos substratos.

Figura 1.9 – Estrutura de diferentes fosfinas do tipo PR_3 com seus valores de pK_a e θ .

Fonte: Autoria própria.

As aminas também podem atuar como ligantes ancilares nos complexos de metais de transição. O caráter doador σ e o efeito estérico das aminas podem combinar com os ligantes PR_3 , e modular a reatividade do centro metálico. A Figura 1.10 mostra algumas aminas que já foram utilizadas pelo Grupo na síntese de novos complexos.

Figura 1.10 – Estrutura de diferentes aminas utilizadas pelo Grupo para síntese de novos complexos de rutênio.

Fonte: Autoria própria.

A proposta de trabalho é o desenvolvimento de amino-complexos de rutênio para aplicar em reações de metátese de olefinas. Complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})_x]$ serão sintetizados com diferentes aminas para estudar o efeito doador σ e estérico dessas aminas na atividade catalítica das reações de metátese. As reações de metátese estudadas serão: ROMP, metátese cruzada e autometátese. Esses complexos são uma alternativa para os catalisadores de Grubbs. A proposta geral do trabalho é:

- ✓ Sintetizar e caracterizar novos amino-complexos de rutênio do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, com as aminas pirrolidina, azocano e dietilamina;
- ✓ Aplicar esses complexos em reações de ROMP de norborneno, norbornadieno, dicitopentadieno e 5-etil norborneno;
- ✓ Continuar os estudos com os complexos com as aminas peridroazepina e piperidina, os quais já possuem alguns resultados na literatura;
- ✓ Aplicar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ em reações de metátese cruzada para modificar um composto de lignina e aumentar a solubilidade desse composto;

- ✓ Aplicar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ em reações de autometátese para obter um novo diol derivado do ácido ricinoleico (óleo de mamona);
- ✓ Utilizar o diol sintetizado como um segmento flexível e extensor de cadeia em reações de poliuretana com óleo de mamona e poli(ϵ -caprolactona) diol.

REFERÊNCIAS

- 1 IVIN, K. J.; MOL, J. C. 1 - introduction. In: Olefin metathesis and metathesis polymerization (2). 2nd ed London: Academic Press, 1997. p. 1-11
- 2 MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 39-45, 2004.
- 3 EVERING, B. L.; PETERS, E. F. **Catalysts and their preparation**. US Pat. 2963447 A, 6 dez. 1960.
- 4 BANKS, R. L.; BAILEY, G. C. Olefin disproportionation. A new catalytic process. **I&EC Product Research and Development**, v. 3, n. 3, p. 170-173, 1964.
- 5 CALDERON, N.; OFSTEAD, E. A.; WARD, J. P.; JUDY, W. A.; SCOTT, K. W. Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 15, p. 4133-4140, 1968.
- 6 LEWANDOS, G. S.; PETTIT, R. Mechanism of the metal-catalyzed disproportionation of olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 25, p. 7087-7088, 1971.
- 7 JEAN-LOUIS HÉRISSON, P.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. li. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 141, n. 1, p. 161-176, 1971.
- 8 CHAUVIN, Y. Olefin metathesis: The early days (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 23, p. 3740-3747, 2006.
- 9 GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 23, p. 3760-3765, 2006.
- 10 SCHROCK, R. R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 23, p. 3748-3759, 2006.

11 XIA, Y.; LAROCK, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1893-1909, 2010.

12 ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469-479, 2014.

13 MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 4, p. 1692-1704, 2014.

14 MONTERO DE ESPINOSA, L.; MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! **European Polymer Journal**, v. 47, n. 5, p. 837-852, 2011.

15 SENIHA GÜNER, F.; YAĞCI, Y.; TUNCER ERCIYES, A. Polymers from triglyceride oils. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 633-670, 2006.

16 MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788-1802, 2007.

17 PETROVIĆ, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 109-155, 2008.

18 PETROVIĆ, Z. S.; GUO, A.; ZHANG, W. Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 22, p. 4062-4069, 2000.

19 ZLATANIĆ, A.; LAVA, C.; ZHANG, W.; PETROVIĆ, Z. S. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 5, p. 809-819, 2004.

20 ZHANG, C.; XIA, Y.; CHEN, R.; HUH, S.; JOHNSTON, P. A.; KESSLER, M. R. Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom. **Green Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 1477-1484, 2013.

21 HENNA, P.; LAROCK, R. C. Novel thermosets obtained by the ring-opening metathesis polymerization of a functionalized vegetable oil and dicyclopentadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 3, p. 1788-1797, 2009.

22 MAULDIN, T. C.; HAMAN, K.; SHENG, X.; HENNA, P.; LAROCK, R. C.; KESSLER, M. R. Ring-opening metathesis polymerization of a modified linseed oil with varying levels of crosslinking. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 20, p. 6851-6860, 2008.

23 KODALI, D. R. **Process for modifying unsaturated triacylglycerol oils: Resulting products and uses thereof** US Pat. 6 420 322, 16 jul. 2002.

24 DING, R.; XIA, Y.; MAULDIN, T. C.; KESSLER, M. R. Biorenewable romp-based thermosetting copolymers from functionalized castor oil derivative with various cross-linking agents. **Polymer**, v. 55, n. 22, p. 5718-5726, 2014.

25 THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility modeling. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 1895-1905, 2005.

26 CALVO-FLORES, F. G.; DOBADO, J. A. Lignin as renewable raw material. **ChemSusChem**, v. 3, n. 11, p. 1227-1235, 2010.

27 SATHEESH KUMAR, M. N.; MOHANTY, A. K.; ERICKSON, L.; MISRA, M. Lignin and its applications with polymers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 3, n. 1, p. 1-24, 2009.

28 ADLER, E. Lignin chemistry—past, present and future. **Wood Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 169-218, 1977.

29 MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{pph}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1–2, p. 81-85, 2004.

30 MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Development of easily accessible ruthenium-based catalysts for metathesis polymerization using 4-x-pyridines as ancillary ligands. **Catalysis Today**, v. 107–108, n. 0, p. 282-288, 2005.

- 31 MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Benefits of donor solvents as additive on romp of norbornene catalyzed by amine ru complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, n. 1–2, p. 233-238, 2005.
- 32 MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no brasil: -“brazil is romping it!”. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 431-435, 2007.
- 33 SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S. Ability of ru complexes for romp tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1–2, p. 187-190, 2009.
- 34 SILVA SÁ, J. L.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on ru-pph3-based catalysts for romp of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010.
- 35 SANTANA, S. A. A.; CARVALHO JUNIOR., V. P.; LIMA-NETO, B. S. Dmso molecule as ancillary ligand in ru-based catalysts for ring opening metathesis polymerization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 2, p. 279-287, 2010.
- 36 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Electronic synergism in [rucl₂(pph₃)₂(amine)] complexes differing the reactivity for romp of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, n. 1–2, p. 46-53, 2010.
- 37 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via romp with alternative amine ru catalysts. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 341-349, 2012.
- 38 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S. Romp como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 791-801, 2012.
- 39 SILVA SÁ, J. L.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions

with different mole fractions of the comonomers catalyzed by ru-amine complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3578-3585, 2013.

40 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Influence of substituted pyridines in the chemical behavior of dimethyl sulfoxide ruthenium complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 418, n. 0, p. 1-7, 2014.

41 CHAVES, H. K.; FERRAZ, C. P.; CARVALHO JUNIOR, V. P.; LIMA-NETO, B. S. Tuning the activity of alternative ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-ch₂r-piperidine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 385, n. 0, p. 46-53, 2014.

42 FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SA, J. L.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of ru-based complexes for romp. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 4063-4069, 2015.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE DE AMINO-COMPLEXOS DE RUTÊNIO PARA REAÇÕES DE METÁTESE DE OLEFINAS

2 CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE AMINO-COMPLEXOS DE RUTÊNIO PARA REAÇÕES DE METÁTESE DE OLEFINAS

2.1 INTRODUÇÃO

O real avanço das reações de metátese iniciou-se com o estudo e desenvolvimento de catalisadores que proporcionam melhores rendimentos e seletividade. As atividades catalíticas são dependentes principalmente das características dos centros metálicos, dos tipos de carbenos e dos ligantes ancilares coordenados ao metal.

Até a década de 80, os catalisadores necessitavam de um cocatalisador para iniciarem a reação, conhecidos como catalisadores de "1ª geração", como por exemplo, os sistemas $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{RuCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.¹ A espécie metal-carbeno era gerada *in-situ*.

Na década de 90 começaram a surgir compostos de metais de transição do tipo metal-carbeno ($\text{M}=\text{CHR}$) formados *ex-situ*, denominados de "2ª geração" (Figura 2.1). Compostos de Ta, Mo, W, Re e Ru foram desenvolvidos principalmente por Schrock e Grubbs, e atuaram como iniciadores em reações de metátese sem necessidade de alguma ativação por temperatura, luz ou cocatalisadores.

O catalisador de Schrock a base de Mo (Figura 2.1) apresentou-se como um iniciador bastante eficiente, porém, seu uso era limitado por ser oxofílico, apresentando reatividade com grupos orgânicos funcionais e muita sensibilidade ao ar.² Os catalisadores de Grubbs são complexos de Ru-alkilidenos e apresentaram atividades em metátese de olefinas, pouca reatividade com grupos orgânicos funcionais. Esses catalisadores são conhecidos como catalisadores de Grubbs de 1ª geração (Figura 2.1).³ Em estudos sobre a reatividade dos catalisadores de Grubbs de 1ª geração (G1), $[\text{RuX}_2\text{P}_2(=\text{CHR})]$, em metátese de olefinas variando-se a fosfina (P) e o haleto (X), observou-se que a atividade catalítica era maior quanto maior o ângulo de cone e maior o caráter doador σ da fosfina, e quanto menor e menos elétron doador fosse o haleto. Em outros estudos, uma fosfina foi substituída por carbenos N-heterocíclicos no catalisador de Grubbs gerando o catalisadores de Grubbs 2ª geração (G2) (Figura 2.1).⁴ Foi observado que carbenos N-heterocíclicos sobre o centro de rutênio melhoraram o

desempenho do catalisador e também as características dos polímeros sintetizados por intensificarem os efeitos eletrônicos doadores σ e os impedimentos estéricos.

Figura 2.1 - Catalisadores de primeira (G1) e segunda (G2) de Grubbs; e o catalisador de Schrock.

Fonte: Autoria própria.

Complexos metálicos com ligantes com características doadoras σ , tais como aminas, despertam também interesse por causa da sua habilidade em labilizar ligantes *cis* ou *trans* posicionados aos ligantes. Assim, como os ligantes fosforados, os nitrogenados e outros ligantes podem ser empregados como ancilares, desde que auxiliem os efeitos eletrônicos e estéricos do catalisador.

Os catalisadores de Ru mostraram serem mais resistentes a interferentes orgânicos que os catalisadores derivados de Ti, W e Mo.⁵⁻⁷ Catalisadores de Grubbs despertaram maior interesse por se apresentarem melhores que os catalisadores de Schrock quanto ao fato de não serem sensíveis à O_2 do ar atmosférico e tolerantes à grupos orgânicos funcionais, mantendo a reatividade mesmo na presença de ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres, amidas e moderada reatividade com aminas terciárias.⁶⁻⁸ Devido à pouca ou nenhuma reatividade com grupos funcionais orgânicos, ampliou-se o número de substratos que poderiam ser usados. Outro importante aspecto é que catalisadores de Ru continuam ativos no fim da reação, e em muitos casos, eles são usados em um novo ciclo de reação.⁹

A maioria dos catalisadores usados em metátese de olefinas estão dentro das três categorias: catalisadores do tipo Schrock, catalisadores do tipo Grubbs e outros catalisadores denominados como catalisadores mal-definidos, pois usualmente consistem de um metal-halogênio e um cocatalisador para formação *in-situ* da espécie metal-carbeno.¹⁰ Catalisadores de Grubbs e Schrock são conhecidos como catalisadores com estrutura e ciclos catalíticos bem definidos, excelente reatividade e usados quase que exclusivamente na academia.^{8,11} Porém, os catalisadores do grupo mal-definidos são muito usados na indústria, devido ao baixo custo em comparação com os outros catalisadores.

Nosso Grupo tem trabalhado no desafio de sintetizar novos complexos que sejam preparados facilmente, de baixo custo e que sejam altamente ativos nas reações de ROMP com uma alta razão molar [monômero]/[complexo].

2.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar novos amino-complexos de rutênio do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, com as aminas pirrolidina, azocano e dietilamina;
- Complementar as caracterizações dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$, já publicados na literatura;
- Aplicar inicialmente estes complexos na reação de metátese do tipo ROMP com o monômero teste norborneno para obter polinorborneno;
- Avaliar quais destes complexos apresentam boa atividade catalítica para prosseguir com os estudos de ROMP.

2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 Observações gerais

As sínteses dos complexos foram feitas em atmosfera de argônio. Todos os solventes utilizados foram de grau analítico. Cloreto de rutênio(III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), trifenilfosfina (PPh_3), peridroazepina (hexametileno imina), piperidina, pirrolidina, dietilamina, azocano (heptametileno imina), norborneno (NBE) e etil diazoacetato (EDA) foram obtidos da Sigma-Aldrich e usados como recebidos sem purificação adicional. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ é um complexo precursor sintetizado a partir da reação do $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e PPh_3 em metanol (refluxo) e atmosfera inerte, seguindo um método citado na literatura.¹² As aminas estudadas estão mostradas na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Representação das estruturas das aminas estudadas e seus pK_a .

Fonte: Autoria própria.

2.2.2 Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ (**1**) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**2**)

Os complexos **1** e **2** foram obtidos seguindo procedimentos da literatura.^{13,14}

2.2.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**)¹⁵

Pirrolidina (3,1 mmol; 260 μL) foi adicionada em uma solução de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1,0 mmol; 1,0 g) em acetona (30 mL). A mistura foi agitada por 90 min à temperatura ambiente, resultando em um precipitado verde que foi lavado com metanol à quente e dietil éter, e secado a vácuo.

2.2.4 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ (4)

Azocano (0,94 mmol; 120 μL) foi adicionado em uma solução de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,31 mmol; 0,3 g) em acetona (5 mL). A mistura foi agitada por 120 min à temperatura ambiente. Adicionou-se hexano gelado e obteve-se um precipitado verde que foi lavado com dietil éter, e secado a vácuo.

2.2.5 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dietilamina})]$ (5)¹⁵

Dietilamina (0,94 mmol; 97 μL) foi adicionada em uma solução de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,31 mmol; 0,3 g) em diclorometano (10 mL). A mistura foi agitada por 120 min à temperatura ambiente. Adicionou-se hexano gelado e obteve-se um precipitado verde que foi lavado com dietil éter, e secado a vácuo.

2.2.6 Caracterização

As análises elementares foram realizadas usando um EA1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument.

Espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos em pastilhas de CsI (1:100) em um equipamento Bomem FTIR MB 102.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P (RMN ^{31}P) foram obtidos em CDCl_3 à $25,0 \pm 0,1$ °C usando um equipamento Bruker DRX-400 de 9,4 T.

Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, do inglês *Electron Paramagnetic Resonance*) X-band/ $\sim 9,85$ GHz (Bruker EMX plus) foram realizadas em uma cavidade retangular com campo magnético de modulação 100 e amplitude de modulação de 4 G à 77 K.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização dos complexos **3**, **4** e **5**

Os resultados de análise elementar dos complexos estão de acordo com a composição molecular proposta na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Resultado de análise elementar de CHN para os complexos **3**, **4** e **5**.

Complexos	%C Experimental (Calculado)	%H Experimental (Calculado)	%N Experimental (Calculado)
(3) C ₄₀ H ₃₉ Cl ₂ NP ₂ Ru (M.M. = 767,10 g mol ⁻¹)	62,4 (62,6)	5,2 (5,1)	1,8 (1,8)
(4) C ₄₃ H ₄₅ Cl ₂ NP ₂ Ru (M.M. = 809,14 g mol ⁻¹)	61,6 (63,8)	5,8 (5,6)	1,8 (1,7)
(5) C ₄₀ H ₄₁ Cl ₂ NP ₂ Ru (M.M. = 769,11 g mol ⁻¹)	58,8 (62,4)	5,0 (5,3)	1,4 (1,8)

Fonte: Autoria própria

Os espectros de IV (Figuras 2.3 – 2.5) auxiliam na caracterização dos grupos vibracionais presentes na molécula, tais como os estiramentos das ligações Ru-Cl e N-H. As composições moleculares sugerem dois íons Cl⁻ em cada molécula que podem estar dispostos *cis* ou *trans* posicionados em relação ao metal. A posição *cis* é caracterizada por dois estiramentos (simétrico e assimétrico) e a posição *trans* por um estiramento assimétrico bem definido em 320 cm⁻¹. Para os complexos **3** e **5**, é observado apenas uma banda em 322 cm⁻¹ sugerindo que os íons Cl⁻ estão *trans*-posicionados. Para o complexo **4** não é clara a presença de uma ou duas bandas. Observou-se uma banda em 320 cm⁻¹ e uma outra menos intensa em 299 cm⁻¹. Todos os espectros dos complexos apresentaram um forte estiramento em 3.050 cm⁻¹ da ligação N-H.

Figura 2.3 - Espectro de IV em pastilha de CsI do complexo **3**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.4 - Espectro de IV em pastilha de CsI do complexo **4**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.5 - Espectro de IV em pastilha de CsI do complexo **5**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.6 mostra o espectro de RMN ^{31}P do complexo **3** em CDCl_3 . Observam-se sinais em 62,6, 45,3, 30,1, -4,9 e duplo-dubleto na região de 50 e 45 ppm ($J = 33,5$ Hz). Sinais em 62,6 e 45,3 ppm foram concordantes com duas espécies isoméricas coexistentes em solução, como foi observado para os complexos similares do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$.^{13,14} O sinal em 62,6 ppm é referente à uma espécie pirâmide de base quadrada com duas PPh_3 *trans*-posicionadas no plano equatorial (Figura 2.7 - estrutura I); enquanto o sinal em 45,3 é referente à uma espécie bipirâmide trigonal com duas PPh_3 *trans* posicionadas no plano axial (Figura 2.7 - estrutura II). Nos dois casos, os íons Cl^- estão *trans* posicionados; esta informação foi obtida pelo espectro de IV (veja discussão na seção 2.3.1 - Figura 2.3). Complexos **1** e **2**, em solução, também apresentaram similares isômeros com fosfinas equivalente.^{13,14} O duplo dubleto sugere que uma espécie dimérica é formada pela descoordenação da amina (Figura 2.7 - estrutura III). Este comportamento é similar ao observado com o complexo **1**.¹³

Figura 2.6 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo **3** em CDCl_3 .

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4065.¹⁵

Figura 2.7 - Possíveis estruturas do complexo **3** em CDCl_3 .

P = PPh_3
N = pirrolidina

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4065.¹⁵

Sinais em -4,9 e 30,1 ppm são referentes à fosfina livre e fosfina oxidada, respectivamente, devido a descoordenação de moléculas de PPh_3 do complexo em solução. Não foi possível observar sinais associados com um complexo com apenas um ligante PPh_3 ou algum dímero, como foi observado com **1**.

Quando **3** foi solubilizado em uma solução de PPh_3 em CDCl_3 , observou-se que um intenso sinal em 62,6 ppm (Figura 2.8) que é associado com a estrutura pirâmide de base quadrada, indicando que outras espécies são suprimidas.

Figura 2.8 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo **3** com excesso de PPh_3 em CDCl_3 .

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4065.¹⁵

As Figuras 2.9 e 2.10 mostram os espectros de RMN ^{31}P dos complexos **4** e **5** em CDCl_3 . Ambos os complexos apresentaram o mesmo conjunto de sinais (45, 29,6 e -4,9 ppm). O sinal em 45 ppm pode ser associado a espécie com geometria bipirâmide trigonal, e os sinais em 29,6 e -4,9 ppm são referentes à fosfina oxidada e fosfina livre, respectivamente. Não foi observado sinal na região de 60 ppm típico da geometria pirâmide de base quadrada. A ausência deste sinal pode ser associado às análises de EPR, que foram feitas apresentando sinais que podem ser associados com a

distribuição eletrônica $4d^6$ para o íon $Ru(II)$ em um campo ligante do tipo bipirâmide trigonal do Ru^{II} . Assim, os resultados obtidos por IV, RMN ^{31}P e EPR são concordantes.

No espectro do complexo **4** (Figura 2.9) foi observado um sinal intenso referente à fosfina oxidada. Tentou-se lavar com metanol à quente para extrair o excesso de PPh_3 , mas observou-se a mudança de coloração do precipitado obtido de verde para roxa avermelhada, provavelmente, devido à coordenação do metanol ao centro metálico. A formação desse composto foi investigada por RMN ^{31}P .

Para investigar a reação do metanol com a solução do possível complexo, adicionou-se metanol na solução do precursor com o ligante. Não ocorreu a mudança de cor imediatamente de verde para roxo avermelhado, e o espectro mostrou o sinal em 30 ppm e a diminuição do sinal em 61 ppm. Esperou-se um tempo e observou-se a mudança de cor da solução para roxo avermelhado. Um outro espectro foi feito e os sinais em 30 e 61 ppm se intensificaram. Pode-se supor a formação de um complexo do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2(azocano)(metanol)]$.

Figura 2.9 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo **4** em $CDCl_3$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.10 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo **5** em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

Assim, a partir dos resultados da caracterização dos complexos por análise elemental, IV, RMN ^{31}P e EPR, propõe-se as estruturas para os amino-complexos de rutênio **3**, **4** e **5**, como ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.11 - Estruturas propostas para os amino-complexos de rutênio **3**, **4** e **5**.

Fonte: Autoria própria.

2.3.2 Estudos teóricos dos complexos por métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Estudos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) foram feitos com os cinco amino-complexos de rutênio (**1** - **4**) pelo aluno de Doutorado do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São

Paulo, Ronaldo Junior Fernandes, orientado pelo Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke, em colaboração com o nosso Grupo, os quais são o tema da tese de Doutorado do aluno. O título proposto da tese é "Elucidação de mecanismos de reações de polimerização por metátese de norborneno *via* catalisadores de rutênio utilizando métodos de química quântica". Os cálculos foram feitos com as aminas em estudo (Figura 2.2), exceto com a amina dietilamina, pois os cálculos ainda não foram compilados.

Como informado por Fernandes (em fase de elaboração), as aminas cíclicas em estudo possuem um grau de liberdade crescente no sentido da molécula de pirrolidina à azocano, ou seja, o anel de cinco átomos tende a ser menos flexível que os demais. Observou-se que o aumento do volume do ligante amino ao redor do centro metálico de rutênio provoca a diminuição dos ângulos de ligação dos ligantes no plano equatorial da geometria pirâmide de base quadrada. Ou seja, quanto maior a amina cíclica, maior é o impedimento estérico na esfera de coordenação do metal, fazendo com que os ligantes situados no plano se afastem com o intuito de minimizar essa tensão.

A tensão é tão intensa no complexo **4** que o sinal do isômero de geometria pirâmide de base quadrada no espectro de RMN ^{31}P não foi observado (Figura 2.9). Esperava-se que para o complexo **1** fosse observado o mesmo comportamento, devido aos resultados teóricos obtidos. Talvez o ligante peridroazepina esteja no limiar dessa diferença de geometria, e seu efeito eletrônico supera o estérico. A inexistência dessa espécie corrobora os dados geométricos e termodinâmicos teóricos, que indicam uma estrutura bastante tensionada e não favorável para o isômero pirâmide de base quadrada para esse complexo.

Os valores da variação da entalpia e da energia de Gibbs obtidos em nível B3LYP/LanL2DZ para a conversão da geometria bipirâmide trigonal para pirâmide de base quadrada dos complexos **1** - **4** mostraram que a estrutura pirâmide de base quadrada é mais estável termodinamicamente. Entretanto, essa pequena diferença de estabilidade entre as duas geometrias sugere a possibilidade de que ambas as espécies coexistam no meio reacional, como foi observado nos espectros de RMN ^{31}P dos complexos **1**, **2** e **3**.

Assim, as estruturas propostas para os complexos (Figura 2.12) estão em concordância com os estudos teóricos por DFT. Além de que os valores teóricos obtidos para RMN ^{31}P e IV foram muito próximos aos experimentais.

Figura 2.12 - Estruturas propostas para os amino-complexos de rutênio **1** - **4**.

Fonte: Autoria própria.

2.3.3 Testes iniciais da atividade dos complexos em ROMP

Como os complexos sintetizados não apresentam um ligante carbeno em sua estrutura, a qual é necessária para mimetizar uma olefina e dar início a reação de metátese, a formação da espécie metal-carbeno para esses complexos ocorreu *in-situ* por reação com etil diazoacetato (EDA) em solução. Essa etapa é chamada de período de indução.

O norborneno (NBE) (Figura 2.13) foi o monômero teste utilizado para verificar inicialmente a atividade destes complexos na reação de ROMP. Os complexos similares **1** e **2**, já conhecidos na literatura, foram muito ativos em ROMP de NBE, polimerizando 100% de poliNBE em 5 min ou menos a 25 °C.^{13,14}

Figura 2.13 - Estruturas do NBE e poliNBE.

Fonte: Autoria própria.

O complexo **3** apresentou boa atividade e polimerizou 68% poliNBE em 5 min de reação e 100% em 120 min, a 25 °C. Porém, os complexos **4** e **5**, apresentaram rendimentos menores que 20%, tanto por 5 ou 120 min, mesmo aumentando a temperatura de 25 para 40 °C.

Estes resultados iniciais de polimerização, juntamente com as análises de RMN ^{31}P e EPR, podem auxiliar na discussão correlacionando geometria dos complexos e atividade em ROMP. O complexo **3**, assim como **1** e **2**, mostraram que a espécie predominante em solução é a de geometria pirâmide de base quadrada, sendo a espécie ativa para a reação de ROMP. Contudo, os complexos **3** e **4**, podem ter sua baixa atividade justificada pela geometria bipirâmide trigonal que não facilita a coordenação do EDA para formação da espécie metal-carbeno no período de indução, seguido pela coordenação do monômero para iniciar a ROMP. A geometria pirâmide de base quadrada permite que o EDA e o monômero se coordenem ao centro metálico em um rearranjo de geometria *cis* para resultar na formação do ciclometalobutano.

Estes resultados estão de acordo com os estudos por cálculos baseados na DFT mencionados na seção anterior 2.3.2, pois quanto maior for o ligante ocupando a posição apical da estrutura pirâmide de base quadrada, maior será a curvatura das ligações Ru—P ou Ru—Cl. Assim, o sítio vazio da pirâmide de base quadrada é ocluído, dificultando a coordenação do EDA.

Portanto, optou-se a continuação dos estudos deste trabalho nos próximos capítulos com os complexos **1**, **2** e **3**.

2.4 CONCLUSÃO

Os complexos pentacoordenados do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$, com as aminas pirrolidina, azocano e dietilamina foram sintetizados com sucesso. As técnicas de análise elementar, IV e RMN ^{31}P puderam propor uma composição molecular e possíveis estruturas para os complexos. As análises mostraram que os complexos apresentam diferentes tipos de geometria em solução e isso influenciou as suas atividades na ROMP de NBE. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**) apresentou geometria do tipo pirâmide de base quadrada e mostrou-se ativo na reação de ROMP, polymerizando 68% de poliNBE em 5 min de reação. Já os complexos **4** e **5** com as aminas azocano e dietilamina, tiveram rendimento menor que 20% de poliNBE. A baixa atividade destes complexos foi associada à geometria bipirâmide trigonal o qual dificulta o período de indução. De acordo com cálculos computacionais de otimização de geometria, foi verificado que quanto maior o volume ocupado pela amina na posição apical, maior será a curvatura das ligações Ru—P ou Ru—Cl, tendendo para a geometria bipirâmide trigonal. A presença da amina na posição apical em um complexo pentacoordenado de geometria pirâmide de base quadrada tem um impedimento estérico menor o qual favorece a coordenação do EDA no período de indução para iniciar a ROMP imediatamente.

REFERÊNCIAS

- 1 IVIN, K. J.; MOL, J. C. 2 - survey of catalyst systems. In: Olefin metathesis and metathesis polymerization (2). London: Academic Press, 1997. p. 12-49
- 2 SCHROCK, R. R.; MURDZEK, J. S.; BAZAN, G. C.; ROBBINS, J.; DIMARE, M.; O'REGAN, M. Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 10, p. 3875-3886, 1990.
- 3 NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H.; ZILLER, J. W. Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 21, p. 9858-9859, 1993.
- 4 SCHOLL, M.; DING, S.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. **Organic Letters**, v. 1, n. 6, p. 953-956, 1999.
- 5 SCHUSTER, M.; BLECHERT, S. Olefin metathesis in organic chemistry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 19, p. 2036-2056, 1997.
- 6 FRENZEL, U.; NUYKEN, O. Ruthenium-based metathesis initiators: Development and use in ring-opening metathesis polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 17, p. 2895-2916, 2002.
- 7 DERAEDT, C.; D'HALLUIN, M.; ASTRUC, D. Metathesis reactions: Recent trends and challenges. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 28, p. 4881-4908, 2013.
- 8 GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, n. 34, p. 7117-7140, 2004.
- 9 BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.
- 10 FÜRSTNER, A. Olefin metathesis and beyond. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 17, p. 3012-3043, 2000.

11 SCHROCK, R. R. Synthesis of stereoregular romp polymers using molybdenum and tungsten imido alkylidene initiators. **Dalton Trans**, v. 40, n. 29, p. 7484-7495, 2011.

12 HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G. Solution structure and dynamics of five-coordinate d6 complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 15, p. 4221-4228, 1975.

13 SILVA SÁ, J. L.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on ru-pph3-based catalysts for romp of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010.

14 MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel [rucl2(pph3)2(piperidine)] complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 81-85, 2004.

15 FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SA, J. L.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of ru-based complexes for romp. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 4063-4069, 2015.

CAPÍTULO 3

ATIVIDADE DOS COMPLEXOS EM ROMP E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

3 CAPÍTULO 3: ATIVIDADE DOS COMPLEXOS EM ROMP E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

3.1 INTRODUÇÃO

A ROMP de olefinas cíclicas tem sido um eficiente método para desenvolver polímeros e copolímeros insaturados, e até mesmo na funcionalização dessas insaturações, produzindo diversos materiais nos mais diferentes campos da Ciência.¹⁻⁷ A produção de polímeros insaturados é muito usada em derivados de norborneno e outras olefinas cíclicas que sofrem reação de ROMP para aliviar a tensão do anel.

Muitos complexos do tipo metal-carbeno são muito estáveis, pois a grande diversidade de ligantes ancilares propiciam uma combinação eletrônica e estérica para ocorrer a ligação metal-olefina. E, então a formação do intermediário ciclometalobutano. Uma importante chave nesse processo é a coplanaridade entre os orbitais do metal-carbeno e da olefina. A tensão do anel também é importante, pois a energia liberada na abertura do anel contribui para a direção da reação.⁸⁻¹¹

Norborneno (NBE), conhecido comercialmente como Norsorex®, com uma tensão anelar de 27,2 kcal mol⁻¹,¹² é facilmente "rompido" na reação de ROMP por muitos complexos, sendo usualmente utilizado como monômero teste nos laboratórios para o desenvolvimento de eficientes complexos para a reação de ROMP (Figura 3.1). Além disso, NBE modificados, por exemplo, 5-etilnorborneno (ENB), 5-norborneno-2,3-dicarboxílico anidro ou 5-norborneno-2,3-ácido dicarboxílico ou 5-norborneno-2-ácido carboxílico estão disponíveis comercialmente e eles são muito utilizados na obtenção de novos monômeros modificados para diferentes aplicações.

Norbornadieno (NBD) também apresenta grande interesse na química de polímeros, porque a sua segunda dupla ligação no biciclo pode formar polímeros com ligações cruzadas (Figura 3.1).¹³ Nesse caso, a abertura do segundo anel (ciclopenteno) é menos favorecida termodinamicamente que a abertura do primeiro anel.¹⁴ Por outro lado, a dupla-coordenação pode ocorrer através das duas duplas ligações do biciclo, quelando o complexo metálico e impedindo a continuidade da reação.¹⁵

O dicitopentadieno (DCPD) é o agente de ligação cruzada mais utilizado na reação de ROMP para obtenção de polímeros rígidos (Figura 3.1). A polimerização é altamente exotérmica, devido à abertura do anel ciclopenteno tensionado que pode ser polimerizado da mesma maneira que a dupla ligação do biciclo e formar polímeros com ligações cruzadas.

Figura 3.1 - Fórmulas estruturais dos monômeros e dos seus polímeros obtidos *via* ROMP.

Fonte: Autoria própria.

Poliolefinas obtidas *via* ROMP com os catalisadores de Grubbs a partir de olefinas cíclicas tensionadas são usualmente estereoregulares, monodispersas e apresentam uma alta massa molar média, sendo uma importantes termoplásticos sintéticos no comércio.⁶ Polinorbornenos (poliNBEs) são termoplásticos amorfos com cadeias poliméricas caoticamente arranjadas. Como esperado, termoplásticos são materiais que se tornam moldáveis quando aquecidos e rígidos quando resfriados. Contudo, a presença de um agente de ligação cruzada, no caso o NBD, pode mudar suas propriedades, como por exemplo, sua fragilidade, estabilidade térmica, morfologia, entre outras.¹³

A ampla diversidade das aplicações da reação de ROMP é principalmente devido ao desenvolvimento de catalisadores eficientes. As atividades catalíticas são dependentes principalmente das características dos centros metálicos, dos tipos de

carbenos e dos ligantes coordenados ao metal. A sintonia dos efeitos eletrônicos e estéricos proporcionados por estes ligantes ancilares são a chave para a atividade catalítica. Rendimentos e as características dos polímeros são influenciadas pelas propriedades dos catalisadores, porque eles alteram as etapas de iniciação e propagação do processo de polimerização.

3.1.1 Objetivos específicos

- Aplicar o novo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ em reações de ROMP de norborneno, norbornadieno, dicitlopentadieno e 5-etil norborneno em diferentes condições de reação;
- Comparar a atividade deste novo complexo com os resultados já publicados dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ para verificar a influência do tamanho do anel das aminas cíclicas;
- Caracterizar os polímeros e copolímeros obtidos com os três complexos com técnicas termoanalíticas, mecânicas e microscópicas, apresentando resultados inéditos de caracterização.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Observações gerais

Todos os solventes utilizados foram de grau analítico. Norborneno (NBE), norbornadieno (NBD), dicitropentadieno (DPCD), 5-etilnorborneno (ENB) e etil diazoacetato (EDA) foram da Sigma-Aldrich e usados como recebidos sem purificação adicional. As estruturas dos monômeros são representadas na Figura 3.2. Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ (**1**), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**2**) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**) foram obtidos como descrito na seção 2.2 (Figura 2.12).

Figura 3.2 - Fórmulas estruturais dos monômeros.

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Reação de ROMP

Em um experimento de ROMP, solubilizou-se o monômero em um volume de CHCl_3 (2, 4, 6 e 8 mL) em atmosfera de argônio ou ar. Adicionou-se 1,0 mg do complexo à solução e, em seguida, 5,0 μL de EDA. A razão molar $[\text{monômero}]/[\text{Ru}]$ foi de 5.000. Após o tempo de reação, adicionou-se 20 mL de metanol para precipitar o polímero. Deixou-se os polímeros secarem em estufa à vácuo antes da pesagem. Os experimentos foram realizados no mínimo duas vezes e os valores listados de rendimento são a média aritmética. Nas reações de copolimerização, diferentes porcentagens de NBD (20, 40, 60 e 80%) foram adicionadas em uma solução de NBE. As amostras de copolímeros foram denominadas como X/Y poli(NBE-co-NBD), em que

X (80; 60; 40; 20) denota a porcentagem de NBE e Y (20; 40; 60; 80) a porcentagem de NBD.

3.2.3 Caracterização

A massa molar média dos polímeros (M_w e M_n) e a polidispersividade (IPD) foram determinados por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC, do inglês *Size Exclusion Chromatography*) usando um cromatógrafo líquido Shimadzu Prominence equipado com uma bomba LC-20AD, um degasificador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20A, um forno CTO-20A e um detector RID-10A. As amostras foram preparadas dissolvendo 10–15 mg de polímero em 1 mL de CHCl_3 de grau HPLC, e então as soluções foram filtradas utilizando filtros Durapore® 0,45 μm . As amostras foram passadas através de uma pré-coluna e três colunas (5 m MIXED-C: 30 cm, $\varnothing$ = 7.5 mm). CHCl_3 foi usado como eluente em um fluxo de 1 mL min^{-1} . As massas molares médias foram determinadas usando uma curva de calibração com uma função polinomial de ordem 3 para padrões de poliestireno.

Os espectros de RMN ^{13}C dos poliNBEs foram obtidos em CDCl_3 à $25,0 \pm 0,1$ °C usando um espectrômetro Bruker DRX-400 de 9,4 T.

As análises de RMN ^1H e COSY dos estudos de dupla-coordenação foram feitas em espectrômetro Agilent modelo 500/54 Premium Shielded de 500 MHz. Todas as medidas foram feitas utilizando CDCl_3 como solvente.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) foi conduzida em um módulo calorimétrico TA Q2000 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de -50 °C até 200 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , para apagar suas histórias térmicas (a história térmica de um material refere-se aos processos de aquecimento/resfriamento, aos quais a amostra foi submetida, antes da análise térmica a ser realizada), então equilibrada em -50 °C e depois aquecida até 200 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} . A T_g foi determinada na segunda corrida do DSC.

Termogravimetria (TGA) foi conduzida em uma termobalança Q50 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (ao redor

de 25 °C) até 700 °C com uma razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ sob vazão de ar de 60 mL min⁻¹.

Análise dinâmico-mecânica (DMA, do inglês *Dynamical Mechanical Analysis*) foi conduzida usando um analisador mecânico dinâmico TA Instruments DMA Q800 com uma CLAMP de tensão para filme com frequência constante de 1 Hz. Amostras retangulares foram usadas nas análises. As amostras foram resfriadas e mantidas isotermicamente por 2 min à -50 °C, depois a temperatura foi aumentada para 70 °C com uma razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

Extração com Soxhlet foi realizada para estimar o grau de ligações cruzadas das amostras. Amostras de 2 - 3 g foram colocadas dentro de um dedal de celulose, o qual foi colocado dentro de um extrator Soxhlet equipado com um balão de 250 mL contendo tolueno. O condensador foi colocado no topo do extrato e as amostras foram refluxadas por 24 h. Depois do refluxo, a porção insolúvel foi secada à vácuo por 24 h e pesada.

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um LEO 440 ZEISS/LAICA (Cambridge, England) com um sistema EDX OXFORD (modelo 7060). As amostras foram revestidas com 10 nm de ouro utilizando um sistema de revestimento BAL-TEC MED020 (BAL-TEC, Liechtenstein).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Uma breve discussão sobre o mecanismo de reação

Embora esses complexos contendo diferentes aminas apresentem rendimentos diferentes, os perfis termodinâmicos obtidos por métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foram semelhantes, provavelmente devido à similaridade das aminas quanto ao caráter doador σ . O mecanismo de reação dos complexos foi o mesmo obtido com o complexo **2**.¹⁶

A Figura 3.3 apresenta o mecanismo proposto por Fernandes et al (2015) que se baseia, primeiramente, pela coordenação do EDA ao centro metálico por um processo associativo, formando uma espécie hexacoordenada de 18 elétrons (Figura 3.3 - espécie I).¹⁶ Entretanto, a repulsão entre os ligantes causada pelo efeito estérico das moléculas volumosas de PPh_3 e das aminas, tende a dissociar uma molécula de PPh_3 formando uma espécie de 16 elétrons (Figura 3.3 - espécie II). Concomitantemente, a estrutura passa por um rearranjo estrutural colocando a ligação metal-carbeno no ápice da geometria pirâmide de base quadrada. Apesar do carbeno formado não ser um ligante doador σ forte para ocupar essa posição na geometria do complexo, o rearranjo é favorecido pelo sinergismo amina $\xrightarrow{\sigma} \text{Ru}^{\text{II}} \xrightarrow{\pi} \text{P}$ envolvendo esses ligantes *trans*-posicionados no plano equatorial. Nessa nova conformação adotada pelo complexo, a coordenação do norborneno na posição *trans* ao metal-carbeno (conforme apontado pelos cálculos em nível B3LYP/LanL2DZ) é inibida, pois a polimerização necessita que o carbeno e olefina estejam *cis*-posicionados para que ocorra uma adição $[2\pi+2\pi]$, e, conseqüentemente, à formação do ciclometalobutano. Assim, pelos resultados teóricos, a perda da segunda molécula de PPh_3 é necessária para gerar uma espécie de 14 elétrons que é favorável à coordenação da olefina. A formação dessa espécie deficiente de elétrons é defendida na literatura pela capacidade que ligantes doadores σ fortes possuem de doar densidade eletrônica para o metal e, desta forma, estabilizar o complexo pelo sinergismo amina $\xrightarrow{\sigma} \text{Ru}^{\text{II}} \xrightarrow{\pi} \text{olefina}$. Além disso, foi observado que um isômero mais estável é formado a partir dessa espécie de 14 elétrons atribuindo uma

estabilização adicional ao complexo devido à ligação formada entre o átomo de rutênio e o oxigênio do grupamento éster do EDA.

Discute-se que a saída da primeira molécula de PPh_3 é dependente da tensão estrutural proporcionado pelo volume das aminas, enquanto que a saída da segunda molécula de PPh_3 depende do caráter doador desses ligantes que determinará a evolução do mecanismo a partir das espécies com o EDA na posição apical. Pelos cálculos realizados, esse efeito é sutil tal como a diferença de basicidade das aminas, mas a saída das PPh_3 ainda é proposta como as etapas limitadoras da velocidade da reação.

O estudo mostrou que a etapa determinante da iniciação é mais endotérmica e com maior caráter de não-espontaneidade com o complexo **4**, o que deve fazer com que a quantidade de espécies ativas seja menor neste caso, por isso, o menor rendimento obtido na ROMP de norborneno, como foi citado no *Capítulo 2* na *seção 2.3.3*.

Figura 3.3 - Mecanismo de reação da ROMP de NBE com o não-carbeno complexo **2** a partir dos métodos computacionais

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FERNANDES, R. J. et al, 2015, p. 61.¹⁶

3.3.2 Atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**) em ROMP de NBE

O complexo **3** produziu poliNBE em diferentes condições de reação à 25 °C (Tabela 3.1).

Em atmosfera de argônio, o rendimento aumentou em função do tempo de reação e obtiveram-se rendimentos quantitativos por 120 min de reação, independente do volume de solvente. As reações por 5 min foram sensíveis ao volume de solvente. A Figura 3.4 representa esses resultados.

Os valores de M_w foram maiores (em torno de 10^5 g mol^{-1}) quando as reações foram realizadas com 4 ou 6 mL de CHCl_3 . Os baixos valores de M_w nas reações com 2

mL foram associados com a rápida gelificação da solução, a qual evita o crescimento da cadeia.¹⁷ As reações de ROMP são geralmente desfavorecidas quando o número de mols de reagente é pequeno.⁶ Grandes volumes de solvente reduzem a gelificação da solução. Assim, em volumes médios a reação ocorre sem interferentes, resultando em polímeros de cadeia longa e alto rendimento. Por exemplo, 100% de poliNBE foi obtido em uma reação com 16 mL de CHCl_3 por 12 h em atmosfera de argônio, com valores de M_w igual a $2,3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ e IPD igual a 2,5. Entretanto, uma correlação linear entre tempo e volume de solução não é uma regra, uma vez que o experimento com 23 mL por 24 h foi realizado e obteve-se 100% de poliNBE, porém, menor valor de M_w ($3,6 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) e IPD de 2,6.

Tabela 3.1 – Valores de rendimento, M_w , IPD e razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ de poliNBE com **3** em diferentes tempos de reação, volume de CHCl_3 e atmosfera de reação a 25 °C.

Tempo (min)	Volume CHCl_3 (mL)	Atmosfera de argônio			Atmosfera de ar			$\frac{\text{Rend.}_{\text{argônio}}}{\text{Rend.}_{\text{ar}}}$	
		Rend. (%)	M_w (10^5 g mol^{-1})	IPD	Rend. (%)	M_w (10^5 g mol^{-1})	IPD	com 3	com 1*
5	2	68	0,014	1,6	63	0,9; 0,2	3,4; 3,2	1,1	1,5
5	4	61	1,5	3,3	53	0,9	3,5	1,2	2,2
5	6	40	4,6	2,8	51	1,6	2,9	0,8	3,3
5	8	36	0,88	2,9	35	2,4; 0,013	5,4; 1,7	1,0	10
30	2	76	0,7	1,7	82	0,6	3,0	1,0	1,3
30	4	84	2,0	2,9	78	0,02	2,8	1,1	1,8
30	6	74	6,6	2,4	70	0,01	1,9	1,1	2,4
30	8	79	0,3	2,8	55	0,13	3,0	1,4	10
60	2	76	0,1	2,8	83	0,02	2,3	0,9	1,2
60	4	88	3,7	2,6	85	0,02	2,0	1,0	1,4
60	6	83	6,0	2,5	69	0,5	1,8	1,2	2,2
60	8	76	0,1	3,6	63	2,4	3,7	1,2	4
120	2	100	4,8	1,8	82	4,9	3,4	1,2	1,0
120	4	100	4,4	2,6	79	0,04	2,8	1,3	1,0
120	6	100	1,2	2,8	63	0,03	2,7	1,6	1,2
120	8	100	0,2	2,3	53	0,04	2,9	1,9	1,7

* Resultados obtidos das referências¹⁸

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4066.¹⁹

Os complexos similares com peridroazepina (**1**) e piperidina (**2**) mostraram rendimentos quantitativos de poliNBE a 25 °C por menos de 5 min de reação.^{18,20} Espera-se que a amina pirrolidina exiba uma característica doadora σ menor que peridroazepina e piperidina, devido ao menor número de grupos CH_2 no anel. O menor

caráter doador σ pode propiciar uma queda na velocidade de iniciação devido ao decréscimo do sinergismo amina $\rightarrow$ Ru $\rightarrow$ olefina, deixando o orbital π^* da olefina insaturado eletronicamente.^{18,20} Entretanto, a etapa de propagação parece ser mais eficiente quando comparado com **1**, como evidenciado pelos valores de M_w , mas são similares aos observados com **2**.^{18,20} A natureza eletrônica da pirrolidina parece ter maior influência que o impedimento estérico sobre a atividade de **3**.

Figura 3.4 - Valores de rendimento de poliNBE com **3** em diferentes tempos de reação e volume de CHCl_3 em atmosfera de argônio a 25 °C.

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4066.¹⁹

O valor médio do IPD de poliNBE sintetizado com **3** é 2,6 (Tabela 3.1). Em geral, o valor de IPD aumenta em função do volume de solução em todos os casos. Para 5, 30 e 120 min com 2 mL de CHCl_3 , a média do IPD é 1,7. Apesar de não existir um comportamento claro, os valores de IPD de poliNBE sintetizado com **3** são menores que aqueles observados com **1** e maiores que aqueles observados com **2**. Provavelmente, existe uma diferença na etapa de propagação, a qual é mais controlada nos casos com **2** e **3**.^{18,20}

Em atmosfera de ar, 63% de poliNBE foi obtido com 2 mL de CHCl_3 (Tabela 3.1). Aumentando o tempo para 120 min, obteve-se cerca de 80% de rendimento. O aumento do volume de CHCl_3 , diminui o rendimento, independente do tempo de reação. A Figura 3.5 elucida esses valores. Os valores de M_w foram na ordem de 10^3 g mol^{-1} e foram menores do que aqueles observados em atmosfera de argônio.

Figura 3.5 - Valores de rendimento de poliNBE com **3** em diferentes tempos de reação e volume de CHCl_3 em atmosfera de ar a 25 °C.

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4066.¹⁹

A diferença nos rendimentos de poliNBE com **3** em diferentes atmosferas pode ser associado com a ocorrência de algum processo de oxidação, porém, sem uma clara tendência nos valores de M_w e IPD. Entretanto, quando comparam-se os rendimentos das reações em ambas as atmosferas, o valor da razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ é próximo de 1,0, não apresentando uma diferença tão significativa. Com o complexo **1**, os valores não foram próximos a 1,0. Considera-se que os melhores valores da razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ com **3** do que com **1** são devido à resistência da reação com O_2 , onde o processo de oxidação $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$ pode ser menos pronunciado em **3** porque a amina pirrolidina é menos doadora σ . Acredita-se que as espécies oxidadas coexistem em

solução com as espécies catalíticas principais. Contudo, as espécies oxidadas são inativas ou têm baixa atividade em catálise porque a transferência eletrônica π do Ru→olefina é debilitada, uma vez que o íon Ru^{III} é eletronicamente mais pobre que o íon Ru^{II}.

3.3.3 Caracterização dos poliNBEs

Os poliNBEs obtidos com **3** foram caracterizados por RMN ¹³C para obter o valor de σ_c (fração de estrutura *cis* do polímero). O valor de σ_c é calculado pela equação 3.1 e representa de forma quantitativa a porcentagem *cis*-poliNBE, considerando a rotação das unidades ciclopentano ao redor da dupla ligação C=C do polímero, como ilustrado na Figura 3.6.²¹

$$\sigma_c = \frac{cc + ct}{cc + ct + tc + tt} \quad \text{Equação 3.1}$$

Figura 3.6 - Estruturas do *cis*-poliNBE e *trans*-poliNBE.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3.2 sumariza os valores de deslocamentos químicos atribuídos a cada sinal pelos espectros de RMN ¹³C dos poliNBE obtidos com **3** em 2 mL de CHCl₃ por 5 e 120 min (Figura 3.7).²¹

Tabela 3.2 - Valores de σ_c dos poliNBEs sintetizados com **3** por 5 ou 120 min de reação em 2 mL de CHCl_3 em atmosfera de argônio a 25 °C.

Atribuições	Deslocamentos químicos (ppm)	σ_c^1 (5 min)	σ_c^2 (120 min)
$C^{1,4} - ct$	38,43	0,3	0,3
$C^{1,4} - cc$	38,67		
$C^{1,4} - tt$	43,14		
$C^{1,4} - tc$	43,42		
$C^{5,6} - tt$	32,24	0,35	0,35
$C^{5,6} - tc$	32,39		
$C^{5,6} - ct$	32,94		
$C^{5,6} - cc$	33,13		
$C^7 - tt$	41,38	*	*
$C^7 - ct; tc$	42,11		
$C^7 - cc$	42,77		
$C^{2,3} - t$	133,05	0,31	0,32
$C^{2,3} - c$	133,9		

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4067.¹⁹

Os valores de σ_c são menores para os poliNBEs com **3** ($\sigma_c = 0,3$) do que com **1** ($\sigma_c = 0,5$), indicando que mais *trans*-poliNBE é formado com **3**. Sugere-se que esses resultados podem ser devido ao menor ângulo de cone da amina pirrolidina em relação ao da amina peridroazepina. Assim, **3** permite uma rotação do monômero com maior eficiência, favorecendo a formação da conformação *trans* dos grupos ao redor da dupla ligação da cadeia polimérica. A ausência de efeito estérico produziu 100% *trans*-poliNBE em ROMP com o complexo RuCl_3 .

Figura 3.7 - Espectros de RMN ^{13}C do poliNBE com **3** (por 5 min ou 120 min).

Fonte: Adaptação de Fonseca (2016) a partir de FONSECA, L. R. et al, 2015, p.4067 (material suplementar).¹⁹

A partir da literatura, poliNBE obtido com complexos de Ru com alto conteúdo *cis* é indicativo que a espécie propagante é rápida. Consequentemente, um baixo conteúdo *cis* é indicativo de uma espécie propagante com baixa reatividade. Isso pode ser observado quando analisando os resultados a partir de **1** e **3**. O complexo **1** favoreceu um alto conteúdo *cis* e, como já discutido anteriormente, provavelmente devido à uma etapa de propagação eficiente. Enquanto **3** exibiu um baixo conteúdo *cis*, provavelmente porque sua etapa de propagação é mais controlada.

As micrografias dos filmes de poliNBE sintetizados com os complexos **1** e **3** mostraram típicas estruturas porosas (Figura 3.8), bem como os obtidos com **2** e outros complexos similares na literatura.²² O tamanho dos poros foram calculados a partir do software *Image Tool* utilizando quinze medidas para se obter o valor médio do tamanho dos poros. Para poliNBE com **1**, o tamanho do poro foi de $14,32 \pm 0,53 \mu\text{m}$ e para poliNBE com **3** foi de $8,6 \pm 0,8$. Esses resultados podem ser associados aos testes de inchamento realizados, no qual poliNBE não inchou devido à presença de poros e por ser um polímero linear.

Figura 3.8 – Micrografias dos filmes de poliNBE sintetizados com os complexos **1** (esquerda) e **3** (direita).

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3.3 sumariza os valores de T_g dos poliNBES sintetizados com os complexos **1**, **2** e **3** partir das técnicas DSC e DMA. PoliNBE apresenta uma cadeia linear e é caracterizado como um termoplástico com baixo valor de T_g .

Tabela 3.3 - Valores de T_g dos poliNBES sintetizados com os complexos **1**, **2** e **3**.

	T_g (°C) a partir do DSC	T_g (°C) a partir do DMA
poliNBE com 1	-1,32 / 46,56	1,91 / ~ 50
poliNBE com 2	-1,76 / 47,34	1,05 / ~ 50
poliNBE com 3	-1,21 / 47,96	-1,45 / ~ 50

Fonte: Autoria própria.

As curvas DSC mostraram dois valores de T_g (-1,0 °C and 47 °C - Figura 3.9). Os valores de T_g obtidos a partir dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') em tensão das curvas DMA (Figura 3.10) foram similares aos valores obtidos no DSC. Isso é um ótimo resultado para a ROMP de NBE utilizando complexos alternativos, uma vez que se utilizou de técnicas diferentes de caracterização e obtiveram-se similares valores de T_g . Observam-se as transições do tipo α em altas temperaturas e transições do tipo β em baixas temperaturas. A transição α (transição primária) é chamada de relaxação primária e corresponde à T_g . A transição β (transição secundária) é a sub- T_g e está relacionada à movimentos moleculares locais devido à mudança de fase ou acomodação da cadeia polimérica. Com base na estrutura do poliNBE, podemos associar a transição β como sendo a rotação dos meros ciclopentenos, devido à

conformação *trans* ao redor da ligação dupla da cadeia polimérica, uma vez que os poliNBEs obtidos com esses complexos apresentam alto conteúdo *trans*.^{18,20,23} Os maiores valores de E' para poliNBE com os complexos **2** e **3** sugerem maiores valores de massas molares e isso concorda com os valores obtidos por SEC (10^5 g mol^{-1}).^{18,20,23}

Figura 3.9 – Curvas DSC dos poliNBEs sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.10 – Curvas DMA dos filmes de poliNBEs sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 3.11 apresenta as curvas TGA e suas DTG para o poliNBE com os complexos **1**, **2** e **3**. As curvas apresentaram o mesmo comportamento de degradação. Os poliNBEs foram estáveis até 350 °C e apresentaram duas principais etapas de degradação. Uma pequena perda de massa antes de 350 °C pode ser atribuída à evaporação de monômero não reagido ou oligômeros. A principal etapa de degradação (350 - 500 °C) é devido à decomposição da cadeia principal do polímero chamada de "*backbone*". A perda final ao redor de 500 °C é associada à oxidação dos resíduos de carbono.

Figura 3.11 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos poliNBEs sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

3.3.4 Atividade catalítica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**) em ROMP de NBD e copolímeros

O NBD é um monômero similar ao NBE, porém com duas duplas ligações no bicyclo. A segunda dupla pode sofrer ROMP da mesma maneira que a primeira e formar um polímero com ligações cruzadas, como representado na Figura 3.12.

A Tabela 3.4 mostra os rendimentos de poliNBD com **3** em diferentes condições de reação à 25 °C. Em atmosfera de argônio, 100% de rendimento foi obtido por 30 min ou mais, independente do volume de CHCl_3 . Por 5 min, rendimentos quantitativos também foram obtidos com 2 mL, porém, diminuiu com o aumento do volume de CHCl_3 . O complexo **3** mostrou-se mais ativo para NBD do que NBE, uma vez que 100% de poliNBE foi obtido em 120 min.²³ Rendimentos quantitativos de poliNBD foram obtidos com o complexo **1** por 5 min à 25 °C, enquanto com o complexo **2** foi necessário 60 min à 40 °C.¹⁸

Figura 3.12 - Representação da polimerização do NBD através da ROMP para formar um polímero com ligações cruzadas.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.4 - Valores de rendimento e razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ de poliNBD com **3** em diferentes tempos de reação, volume de CHCl_3 e atmosfera de reação a 25 °C.

Tempo (min)	Volume CHCl_3 (mL)	Atmosfera de argônio	Atmosfera de ar	$\frac{\text{Rend.}_{\text{argônio}}}{\text{Rend.}_{\text{ar}}}$
		Rend. (%)	Rend. (%)	
5	2	100	74	1,4
5	4	54	26	2,1
5	6	22	11	2,0
5	8	11	7	1,6
30	2	98	100	0,98
30	4	100	51	2,0
30	6	100	20	5,0
30	8	100	3	33,0
60	2	100	92	1,1
60	4	100	18	5,6
60	6	100	8	12,5
60	8	100	2	50,0
120	2	100	94	1,1
120	4	100	27	3,7
120	6	100	6	16,7
120	8	100	1,2	83,3

Fonte: Autoria própria.

Em atmosfera de ar, o rendimento diminuiu quando aumentou-se o volume de CHCl_3 em qualquer tempo de reação investigado. Os melhores rendimentos foram obtidos com 2 mL de CHCl_3 em todos os tempos de reação. Com o complexo **1**, o rendimento diminuiu drasticamente quando aumentou-se o volume de CHCl_3 .¹⁸ Com o complexo **2**, com 2 e 4 mL de CHCl_3 à 40 °C, bons resultados foram obtidos por 30 min ou mais.¹⁸ Os rendimentos foram menores quando as polimerizações foram realizadas em grandes volumes de reação por um período de tempo curto, provavelmente devido à processos de oxidação que podem ocorrer no íon Ru^{II} .^{18,23} Como consequência, os valores da razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ foram próximo de 1,0 somente nas polimerizações em 2 mL de CHCl_3 .

Na literatura, é discutido sobre a dupla coordenação do NBD ao centro metálico (Figura 3.13).^{15,24} NBD pode ser arranjado de um modo quelante e isso pode afetar o progresso da reação. Consequentemente, o período de indução será mais longo,

ocorrendo uma competição com o EDA, interferindo na formação da espécie metal-carbeno.

Figura 3.13 - Ilustração da dupla e mono-coordenação do NBD ao centro metálico.

Fonte: Autoria própria.

Experimentos de RMN 1H e COSY de uma solução de NBD com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**) em $CDCl_3$ foram feitos para verificar a ocorrência da dupla coordenação do NBD no complexo. O espectro de RMN 1H (Figura 3.14) dessa solução apresentou sinais na região de 4 - 5 ppm que não foram observados nos espectros do NBD puro ou do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(\text{pirrolidina})]$ em $CDCl_3$. Os sinais centrados em 5,03 e 4,6 ppm, supostamente duplo-dubletos, são referentes aos átomos de hidrogênios olefínicos $H^{2,3}$ e $H^{5,6}$, respectivamente, após a dupla coordenação ao centro metálico. Os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênios $H^{2,3}$ e $H^{5,6}$ são diferentes, pois eles não estão no mesmo ambiente químico devido à presença dos ligantes na esfera de coordenação do íon Ru^{II} . O sinal centrado em 4,37 ppm é atribuído aos átomos de hidrogênios $H^{2,3}$ quando NBD está mono-coordenado ao centro metálico. O espectro de COSY (Figura 3.15) suporta os dois duplo dubletos associados ao acoplamento entre $H^{1,4}$ e os átomos de hidrogênios olefínicos $H^{2,3}$ e $H^{5,6}$ quando duplo-coordenados. É também observado um sinal associado ao $H^{1,4}$ e aos átomos de hidrogênios olefínicos $H^{2,3}$ quando mono-coordenados. As áreas relativas desses três sinais (5,03; 4,6 e 4,37 ppm) foram 1 : 1 : 2, respectivamente. Com **1**, esses valores foram 1 : 1 : 6,5; e com **2** foram 1 : 1 : 2,5. Os valores da área relativa indicam que existe mais espécie mono-coordenada com **1** do que com **2** ou **3**, sugerindo que NBD é mais favorável para fazer a dupla coordenação com **3**. Esse resultado era esperado,

pois a amina pirrolidina provoca menor efeito estérico do que as outras amins, devido ao menor ângulo de cone em relação às amins peridroazepina e piperidina.

Figura 3.14 - Espectro de RMN ^1H do complexo **3** em um solução de NBD em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.15 - Espectro de RMN COSY do complexo **3** em um solução de NBD em CDCl₃.

Fonte: Autoria própria.

Nas reações de copolimerizações, diferentes porcentagens de NBD foram adicionadas em uma solução de NBE. NBD irá atuar como um agente de ligação cruzada para resultar em copolímeros com ligações cruzadas (Figura 3.16).

Com o complexo **3**, em atmosfera de argônio, o rendimento diminuiu quando aumentou-se a %NBD, mas 100% de poli(NBE-co-NBD) foi obtido quando 80% NBD foi adicionado na composição (Tabela 3.5). Em atmosfera de ar, os rendimentos dos copolímeros foram em torno de 70% em todas as composições NBE/NBD. Os valores da razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ foram próximo de 1,0 em todas as composições, sugerindo-se que a atividade de **3** não foi afetada nas diferentes atmosferas.

Nas reações de copolimerizações, o comportamento catalítico dos complexos **2** e **3** foram similares. O rendimento diminuiu quando aumentou-se a %NBD. Contudo, os melhores rendimentos foram com 80% NBD. Com **1**, o rendimento aumentou quando aumentou-se a %NBD.²⁴ Porém, as copolimerizações com **1** e **2** foram realizadas à 40 °C e com **3** à 25 °C. Assim, o complexo **3** apresentou melhor atividade catalítica nas reações de copolimerização através da ROMP.

Figura 3.16 - Representação da copolimerização do NBD e NBE através da ROMP para formar um copolímero com ligações cruzadas.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3.5 - Valores de rendimento, M_w , IPD e razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ de poli(NBE-co-NBD) com **3** em diferentes porcentagens dos monômeros e atmosfera de reação a 25 °C em 2 mL de CHCl_3 por 120 min.

%NBE e %NBD	Atmosfera de argônio			Atmosfera de ar			$\frac{\text{Rend.}_{\text{argon}}}{\text{Rend.}_{\text{air}}}$
	Rend. (%)	M_w (10^4 g mol^{-1})	IPD	Rend. (%)	M_w (10^4 g mol^{-1})	IPD	
80/20	83	1,2	3,1	72	1,4	2,6	1,2
60/40	78	0,7	2,3	71	0,6	2,1	1,1
40/60	66	1,6	2,2	69	0,9	2,6	0,96
20/80	100	1,5	2,2	71	2,3	3,9	1,4

Fonte: Autoria própria.

As análises de SEC foram realizadas com os copolímeros com os complexos **1** e **2** para complementar as discussões (Tabela 3.6). O valor de IPD para os copolímeros obtidos com **1** aumentou razoavelmente com o aumento de NBD, ao contrário do que acontece com **2** que diminuiu. Isso pode ser associado à maior reatividade de NBD com **1** que aumenta a densidade de ligações cruzadas nos copolímeros. No caso de **2**, que é mais reativo para NBE, o polímero deve ser menos rico em ligações cruzadas, apresentando características de um polímero mais linear. Independente do complexo utilizado, os valores de M_w foram na ordem de 10^4 g mol^{-1} .

Tabela 3.6 - Valores de M_w e IPD poli(NBE-co-NBD) com **1** e **2** em diferentes porcentagens dos monômeros. Reações foram conduzidas em atmosfera de argônio a 40 °C em 2 mL de CHCl_3 por 5 min (com **1**) e por 120 min (com **2**).

%NBE e %NBD	com 1		com 2	
	M_w (10^4 g mol^{-1})	IPD	M_w (10^4 g mol^{-1})	IPD
80/20	6,0	2,3	4,0	2,2
60/40	2,5	2,8	1,9	1,9
40/60	4,3	2,8	0,5	1,9
20/80	3,6	2,8	0,71	1,9

Fonte: Autoria própria.

Testes de inchamento foram realizados para estimar o grau de ligações cruzadas dos polímeros e copolímeros a partir da ROMP da segunda dupla ligação do NBD utilizando os diferentes complexos **1**, **2** e **3** (Tabela 3.7). As amostras foram pesadas para determinar a massa inicial (m_{inicial}) e então, foram embebidas em tolueno a temperatura ambiente. Depois de 24h, as amostras foram pesadas para determinar a massa final (m_{final}) e a porcentagem de inchamento foi calculada pela Equação 3.2. A diferença no número de ligações duplas entre NBE e NBD pode explicar os resultados de inchamento. NBE é polimerizado linearmente, proporcionando a total dissolução em tolueno (Figura 3.6). PoliNBD obtido com **1** e **3** incharam, sugerindo que polímeros com ligações cruzadas foram formados. Com **2**, poliNBD inchou, porém, estava na fase em trânsito para dissolver em tolueno, o que pode significar um baixo grau de ligações cruzadas. Os copolímeros contendo 20% NBD obtidos com os complexos **2** e **3** não incharam, talvez porque a quantidade de NBD não foi suficiente para obter polímero com ligações cruzadas, enquanto o copolímero com **1** inchou 100%. Os copolímeros com 80% NBD incharam em todos os casos.

$$\% \text{ inchamento} = [(m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}})/m_{\text{inicial}}] \times 100$$

Equação 3.2

Tabela 3.7 - Porcentagem de inchamento dos polímeros e copolímeros utilizando diferentes complexos

Amostra	com 1	com 2	com 3
poliNBE	*	*	*
80/20 poli(NBE-co-NBD)	100%	*	*
20/80 poli(NBE-co-NBD)	100%	100%	100%
poliNBD	81%	100%	100%

* total dissolução em tolueno

Fonte: Autoria própria.

Os polímeros inchados (m'_{inicial}) foram secos a vácuo para determinar a massa remanescente (m'_{final}) e estimar a porcentagem de ligações cruzadas (Tabela 3.8) a partir da Equação 3.3.²⁵ Assim, poliNBD com **1** e **3** formaram polímeros com ligações cruzadas, assim como os copolímeros com 80% NBD. Para os copolímeros com 20% NBD, apenas o complexo **1** foi capaz de formar alguma ligação cruzada. O complexo **2** mostrou menos capacidade de formação uma rede polimérica com NBD.

$$\% \text{ ligação cruzada} = (m'_{\text{final}}/m'_{\text{inicial}}) \times 100$$

Equação 3.3

Tabela 3.8 - Porcentagem ligação cruzada dos polímeros e copolímeros utilizando diferentes complexos

Amostra	com 1	com 2	com 3
poliNBE	*	*	*
80/20 poli(NBE-co-NBD)	25%	*	*
20/80 poli(NBE-co-NBD)	17%	10%	27%
poliNBD	81%	27%	80%

* total dissolução em tolueno

Fonte: Autoria própria.

As micrografias dos poliNBEs sintetizados com os complexos **1** e **3** mostraram típicas estruturas porosas (Figuras. 3.17A e 3.19A), assim como os poliNBEs obtidos com o complexo **2** e outros similares já reportados na literatura.²⁶ O tamanho dos poros foram calculados pelo software *Image Tool*, utilizando quinze pedidas para se obter uma média. Para poliNBE com **1**, o valor encontrado foi de $14,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$ e com **3** foi de $8,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$. A presença de poros pode explicar a solubilidade do poliNBE nos testes de inchamento.

O copolímero com 20% NBD obtido com **3** apresentou porosidade, com poros com tamanho médio de $4,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (Figura 3.18B), o que pode ser relacionado com a ausência de inchamento nesta amostra, enquanto com **1** não apresentou poros (Figura 3.17B) e o copolímero inchou. Não foram observados poros com os copolímeros com 80% NBD com ambos os complexos **1** e **3** (Figuras. 3.17C e 3.18C, respectivamente). Os filmes de poliNBD com **1** apresentaram micrografias sem poros (Figura 3.17D). A micrografia do poliNBD com **3** mostrou pequenos poros com tamanho médio de $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (Figura 3.18D). Estes resultados das micrografias podem suportar os testes de inchamento e confirmar que NBD pode formar uma rede polimérica.

Figura 3.17 - Micrografias dos filmes de poliNBE (A), 80/20 poli(NBE-co-NBD) (B), 20/80 poli(NBE-co-NBD) (C) e poliNBD (D) com **1** em ar.

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.18 - Micrografias dos filmes de poliNBE (A), 80/20 poli(NBE-co-NBD) (B), 20/80 poli(NBE-co-NBD) (C) e poliNBD (D) com **3** em ar.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3.9 sumariza os valores de T_g dos poliNBDs e copolímeros obtidos a partir das técnicas de DSC e DMA. Embora a segunda dupla ligação do monômero NBD possa sofrer ROMP da mesma maneira que a primeira e formar uma cadeia de ligações cruzadas, esse monômero é reportado como um pobre agente de ligação cruzada para obter polímeros rígidos.²⁵ Contudo, foi observada a formação de ligações cruzadas nos poliNBDs e copolímeros utilizando os complexos citados neste trabalho. Na literatura, quando NBD foi polimerizado *via* ROMP utilizando catalisador de Grubbs de 1ª geração, os valores de T_g diminuíram a medida que se adicionava NBD à reação.²⁵ A T_g do poliNBD foi reportada como 35 °C. Foram obtidos diferentes valores de T_g para o poliNBD sintetizado com os complexos **1**, **2** e **3** (Figura 3.19). PoliNBD obtido com **3** apresentou valor de T_g mais alto que o poliNBD obtido com **1**. Porém, não há uma correlação entre os valores de T_g com o grau de ligações cruzadas, micrografias e testes de inchamento.

Tabela 3.9 - Valores de T_g dos poliNBDs e poli(NBE-co-NBD) sintetizados com os complexos 1, 2 e 3.

<i>Amostra</i>	<i>T_g (°C) a partir do DSC</i>	<i>T_g (°C) a partir do DMA</i>
poliNBD com 1	22,7	---
poliNBD com 2	39,19	---
poliNBD com 3	48,3	---
80/20 poli(NBE-co-NBD) com 1	ND*	-20,89 / 56,54
80/20 poli(NBE-co-NBD) com 2	ND*	-14,24 / 50,09
80/20 poli(NBE-co-NBD) com 3	ND*	-15,4 / 51,3
20/80 poli(NBE-co-NBD) com 1	ND*	---
20/80 poli(NBE-co-NBD) com 2	ND*	---
20/80 poli(NBE-co-NBD) com 3	ND*	---

*Não definido

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.19 – Curvas DSC dos poliNBDs sintetizados com 1, 2 e 3.

Fonte: Autoria própria.

Quando 20% NBD esteve presente na reação de copolimerização com NBE, dois valores de T_g também foram observados a partir das curvas $\tan \delta$ dos termogramas de DMA (Figura 3.20). As curvas DSC dos copolímeros com 80% NBD não apresentaram T_g definida e isso é comum em alguns polímeros com ligações cruzadas. Os filmes de

poliNBD e 80/20 poli(NBE-co-NBD) foram quebradiços e não foram bons para serem analisados por DMA.

Figura 3.20 – Curvas DMA dos filmes de 80/20 poli(NBE-co-NBD) sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

As Figuras 3.21 - 3.23 apresentam as curvas TGA e suas DTG para o poliNBD e os copolímeros obtidos com os complexos **1**, **2** e **3**. Assim, como observado com poliNBE, as curvas apresentam o mesmo comportamento de degradação, independente do complexo utilizado para sintetizar o polímero ou copolímero. Os

poliNBDs apresentaram três etapas de degradação (Figura 3.21). Eles não foram estáveis, como observado com poliNBE, e a primeira perda de massa até 350 °C pode ser associada as ligações cruzadas. A segunda perda em torno de 350 - 500 °C é referente à decomposição da cadeia principal do polímero chamada de "*backbone*" e a perda final ao redor de 500 °C é associada à oxidação dos resíduos de carbono; essas duas últimas etapas são semelhantes as observadas com os poliNBEs.

Para os copolímeros, a presença de 20 e 80% de NBD (Figuras 3.22 e 3.23, respectivamente) modificou a estabilidade dos materiais em relação ao poliNBE devido à presença de algum grau de ligações cruzadas. Os copolímeros 80/20 poli(NBE-*co*-NBD) foram estáveis até 100 °C e apresentaram três etapas de degradação, assim como observado no poliNBD. Já os copolímeros 20/80 poli(NBE-*co*-NBD) apresentaram quatro etapas de degradação, sendo a primeira entre 25 - 100 °C podendo ser associada à ligações cruzadas, a qual não é observada na curva do 80/20 poli(NBE-*co*-NBD) que apresenta maior porcentagem de NBE.

Figura 3.21 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos poliNBDs sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.22 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos 80/20 poli(NBE-co-NBD) sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 3.23 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar dos 20/80 poli(NBE-co-NBD) sintetizados com **1**, **2** e **3**.

Fonte: Autoria própria.

3.3.5 Atividade dos complexos 1, 2 e 3 em ROMP de DCPD e ENB

As reações de polimerizações *via* ROMP com os monômeros DCPD e ENB foram realizadas em 2 mL de CHCl_3 , por 120 min e em atmosfera de ar. ENB é um monômero similar ao NBE, apresentando um grupo etil como diferença, porém os resultados não foram os mesmos. Os rendimentos de poliENB (Tabela 3.10) foram menores do que poliNBE, sendo assim, o grupo etil interferiu na reação, podendo ter reagido com os complexos por coordenação ao centro de rutênio. Os rendimentos de poliDCPD foram baixos (Tabela 3.10), mesmo aumentando a temperatura para 40 °C. Esperava-se utilizar o DCPD como um agente de ligação cruzada para formar polímeros rígidos. Entretanto, devido ao baixo rendimento e a ineficiência dos complexos na abertura da ligação dupla do ciclo penteno o qual é responsável pelas ligações cruzadas, esse monômero não foi utilizado nas próximas reações.

Tabela 3.10 – Valores de rendimento de poliENB e poliDCPD sintetizados com **1**, **2** e **3** em diferentes temperaturas em atmosfera de ar, em 2 mL de CHCl_3 por 120 min.

Amostra	com 1	com 2	com 3
<i>poliENB</i>	66,4	46,4	43,3
<i>poliDCPD a 25 °C</i>	14,2	5,9	7,5
<i>poliDCPD a 40 °C</i>	33,2	10,7	16,5

Fonte: Autoria própria.

3.4 CONCLUSÃO

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ (**3**) exibiu atividade catalítica em ROMP de NBE tanto em atmosfera de argônio quanto na de ar a 25 °C, como observado com os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ (**1**) e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ (**2**). A reatividade desses três complexos corrobora em termos dos efeitos eletrônicos do número de grupos CH_2 das diferentes aminas. Quando uma amina menos doadora σ , como no caso da pirrolidina, discute-se que a etapa de propagação é mais controlada e a iniciação é mais eficiente. O complexo **3** apresentou melhores rendimentos quando as polimerizações foram realizadas em atmosfera de ar. Isso pode ser associado com uma propagação melhor controlada quando o centro metálico está sempre coordenado com norborneno. O complexo **3** foi ativo para ROMP de NBD tanto em atmosfera de argônio quanto na de ar a 25 °C. Em atmosfera de argônio, o complexo **3** foi mais ativo com norbornadieno do que norborneno por menores tempos de reação e independente do volume de CHCl_3 . Em atmosfera de ar, rendimentos entre 74 - 100% foram somente obtidos com 2 mL de CHCl_3 , provavelmente devido à oxidação de Ru^{II} para Ru^{III} em volumes maiores de solvente. Na copolimerização, os valores da razão $\text{rend.}_{\text{argônio}}/\text{rend.}_{\text{ar}}$ foram próximo de 1,0 em todas as composições dos copolímeros obtidos com **3**. Considerando que com os complexos **1** e **2**, as copolimerizações foram realizadas a 40 °C, pode-se sugerir que o complexo **3** mostrou-se melhor atividade catalítica nas reações de copolimerizações, pois as reações foram feitas a 25 °C. Os poliNBEs com os complexos **1**, **2** e **3** apresentaram valores de T_g bem definidos tanto por DSC quanto por DMA, caracterizando polímeros termoplásticos com alto conteúdo *trans*. Os maiores valores de E' do poliNBE com **2** e **3** estão de acordo com as maiores massas molares médias obtidas por SEC. Esses polímeros foram estáveis até 350 °C, sofrendo degradação da cadeia principal após essa temperatura. Os testes de inchamento mostraram que os complexos **1** e **3** foram mais propensos na formação de algum grau de ligação cruzada na presença de NBD. As micrografias de poliNBE apresentaram poros, e quando adicionou-se NBD, os poros tenderam a diminuir ou desaparecerem. Assim, características dos polinorbornadienos e copolímeros dependeram do tipo de complexo utilizado, pois os complexos apresentaram diferentes atividades catalíticas na abertura da segunda dupla ligação do NBD.

REFERÊNCIAS

- 1 MOL, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 1, p. 39-45, 2004.
- 2 DING, R.; XIA, Y.; MAULDIN, T. C.; KESSLER, M. R. Biorenewable ROMP-based thermosetting copolymers from functionalized castor oil derivative with various cross-linking agents. **Polymer**, v. 55, n. 22, p. 5718-5726, 2014.
- 3 BOCHKAREV, L. N.; ROZHKOV, A. V.; ILICHEV, V. A.; ABAKUMOV, G. A.; BOCHKAREV, M. N. Green-light emitting norbornene based terbium-containing copolymers. synthesis, photo- and electroluminescent properties. **Synthetic Metals**, v. 190, p. 86-91, 2014.
- 4 SPRING, A. M.; MAEDA, D.; OZAWA, M.; ODOI, K.; QIU, F.; YAMAMOTO, K.; YOKOYAMA, S. An analysis of the structural, thermal and optical characteristics as well as the electrical resistivity of tert-butyldiphenylsilyl substituted poly(norbornene-dicarboximide)s. **Polymer**, v. 56, p. 189-198, 2015.
- 5 LEITGEB, A.; WAPPEL, J.; SLUGOVIC, C. The ROMP toolbox upgraded. **Polymer**, v. 51, n. 14, p. 2927-2946, 2010.
- 6 BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.
- 7 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; SILVA SÁ, J. L.; LIMA-NETO, B. S. ROMP como um método versátil para a obtenção de materiais poliméricos diferenciados. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 791-801, 2012.
- 8 HU, F.; ZHENG, Y.; FANG, Y.; REN, X.; LIU, X. Preparation and properties of cyclopentadiene-containing monomer modified polydicyclopentadiene. **Polymer**, v. 55, n. 12, p. 2809-2816, 2014.
- 9 DERAEDT, C.; D'HALLUIN, M.; ASTRUC, D. Metathesis reactions: recent trends and challenges. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 28, p. 4881-4908, 2013.

10 XIA, Y.; LAROCK, R. C. Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). **Polymer**, v. 51, n. 12, p. 2508-2514, 2010.

11 YOON, K.-H.; KIM, K. O.; SCHAEFER, M.; YOON, D. Y. Synthesis and characterization of hydrogenated poly(norbornene endo-dicarboximide)s prepared by ring opening metathesis polymerization. **Polymer**, v. 53, n. 11, p. 2290-2297, 2012.

12 BENSON, S. W.; CRUICKSHANK, F. R.; GOLDEN, D. M.; HAUGEN, G. R.; O'NEAL, H. E.; RODGERS, A. S.; SHAW, R.; WALSH, R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. **Chemical Reviews**, v. 69, n. 3, p. 279-324, 1969.

13 SHENG, X.; LEE, J. K.; KESSLER, M. R. Influence of cross-link density on the properties of ROMP thermosets. **Polymer**, v. 50, n. 5, p. 1264-1269, 2009.

14 IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. 2nd ed London: Academic Press, 1997. p. 224-259

15 GUERRERO, J.; FARÍAS, L.; LEMUS, L.; QUINTANILLA, A.; MENA, A.; CORTEZ, L.; BAGGIO, R. F.; GARLAND, M. T. The new Ru(NBD)Cl₂(substituted-2,2'-biquinoline) complexes. synthesis and characterization. **Polyhedron**, v. 25, n. 1, p. 9-16, 2006.

16 FERNANDES, R. J.; SILVA, T. B.; LIMA-NETO, B. S.; HAIDUKE, R. L. A. Structural and kinetic insights into the mechanism for ring opening metathesis polymerization of norbornene with [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] as initiator complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 58-65, 2015.

17 DE FRÉMONT, P.; CLAVIER, H.; MONTEBAULT, V.; FONTAINE, L.; NOLAN, S. P. Ruthenium-indenylidene complexes in ring opening metathesis polymerization (ROMP) reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 283, n. 1-2, p. 108-113, 2008.

18 SILVA SÁ, J. L.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010.

19 FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SA, J. L.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 4063-4069, 2015.

20 MATOS, J. M. E.; LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidine})]$ complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1–2, p. 81-85, 2004.

21 CZELUŚNIAK, I.; SZYMAŃSKA-BUZAR, T. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 190, n. 1–2, p. 131-143, 2002.

22 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 341-349, 2012.

23 FONSECA, L. R.; NASCIMENTO, E. S. P.; SILVA SA, J. L.; LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as a relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 4063-4069, 2015.

24 SILVA SÁ, J. L.; NASCIMENTO, E. S. P.; FONSECA, L. R.; LIMA-NETO, B. S. Ring opening metathesis copolymerization of norbornene with norbornadiene from solutions with different mole fractions of the comonomers catalyzed by ru-amine complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3578-3585, 2013.

25 SHENG, X.; KESSLER, M. R.; LEE, J. K. The influence of cross-linking agents on ring-opening metathesis polymerized thermosets. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 2, p. 459-464, 2007.

26 CARVALHO JUNIOR, V. P.; FERRAZ, C. P.; LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 2, p. 341-349, 2012.

CAPÍTULO 4

LIGNINA MODIFICADA A PARTIR DA METÁTESE CRUZADA COM O USO DE AMINO-COMPLEXOS DE RUTÊNIO

4 CAPÍTULO 4: LIGNINA MODIFICADA A PARTIR DA METÁTESE CRUZADA COM O USO DE AMINO-COMPLEXOS DE RUTÊNIO

4.1 INTRODUÇÃO

A lignina é um dos três principais constituintes da madeira, junto com a celulose e a hemicelulose. No mundo, a lignina é o segundo polímero natural mais abundante e a maior fonte de carbono renovável, depois da celulose. É uma das substâncias aromáticas mais abundante na natureza e a maior contribuidora de matéria orgânica no solo.^{1,2} É uma macromolécula tridimensional, altamente ramificada, hidrofóbica, altamente irregular em sua constituição e amorfa (Figura 1.8). Apresenta uma diversidade grande de monômeros, mas não se pode atribuir uma fórmula definida, pois não há um método bem estabelecido capaz de isolar a lignina sem sua modificação. Além do mais, sua estrutura e funcionalidade diferem da natureza do material. Ela é atribuída na literatura como um polifenol, constituída principalmente de álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 4.1).¹

A lignina poderia ser a maior matéria-prima renovável no mundo, com grande potencial para ser usado em diferentes aplicações poliméricas e compósitos.^{2,3} Porém a sua remoção do material ligninocelulósico é um desafio, por ser insolúvel em um grande número de solventes orgânicos e limitando sua aplicação industrial. Existem pesquisas em manipulações genéticas de árvores para produzirem menos lignina.

A indústria de celulose e do papel gera lignina como coproduto. O alto teor da lignina nos papéis dá a cor amarelada, pois ela se degrada com o ar. Assim, a indústria do papel buscar retirar a lignina no processo de branqueamento, aumentando a solubilidade da lignina por meio de diversos processos químicos.

Figura 4.1 - Principais componentes da lignina.

Fonte: Autoria própria.

4.1.1 Objetivos específicos

- Reação de metátese cruzada entre a olefina terminal da lignina metacrilada e a olefina terminal do 10-undecen-1-ol;
- Utilizar o complexo **1** [RuCl₂(PPh₃)₂(peridroazepina)] na reação de metátese cruzada;
- Caracterização da lignina modificada por metátese cruzada;
- Explorar a solubilidade da lignina modificada em diversos solventes utilizando o parâmetro de solubilidade de Hansen.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Observações gerais

A lignina Protobind 2400 foi obtida da Green Value Enterprises, LLC. Etil diazoacetato (EDA) e o 10-undecen-1-ol foram obtidos da Sigma-Aldrich. Os reagentes foram usados como recebidos sem purificação adicional. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ (**1**) foi obtido como descrito na seção 2.2.2 (Figura 2.12).⁴

4.2.2 Reação para obtenção da lignina metacrilada

A reação de metacrilato foi feita *via* esterificação, como citada na literatura,⁵ para formar a lignina metacrilada (Figura 4.2). Essa modificação foi feita em parceria com Dr. James A. Bergman e o aluno de graduação Joseph P. Schneiders, ambos do grupo de pesquisa *Polymer Composites Research Group in the Materials Science and Engineering Department at Iowa State University*

Figura 4.2 - Reação para obtenção da lignina metacrilada *via* esterificação com o anidrido metacrílico.

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Metátese cruzada

A metátese cruzada entre a lignina metacrilada e o 10-undecen-1-ol foi feita com o complexo **1** (Figura 4.3). 10 equivalentes de 10-undecen-1-ol foram adicionados à lignina metacrilada solubilizada em DMSO, seguida da adição do complexo (razão molar $[\text{álcool}]/[\text{Ru}] = 475$) e EDA (razão molar $[\text{EDA}]/[\text{Ru}] = 48$). A reação foi agitada por 30 min à temperatura ambiente sob vácuo. A temperatura foi aumentada para 80 °C e sob vácuo. A solução foi precipitada com metanol e o precipitado marrom obtido foi filtrado e seco a vácuo.

Figura 4.3 – Metátese cruzada entre lignina metacrilada e o 10-undecen-1-ol.

Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Caracterização

Os espectros de RMN ^{31}P foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance II 600 MHz. As análises das amostras foram feitas seguindo um procedimento reportado na literatura,⁶ no qual hidroxilas são reagidas com o agente fosforilante 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolana.

Análise elementar foi feita em um analisador CHN/S da Perkin Elmer 2100 Series II.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em um módulo calorimétrico Q2000 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de -50 °C até 200 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob vazão de nitrogênio de 25 mL min⁻¹.

Termogravimetria (TGA) foi feita em uma termobalança Q50 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (ao redor de 25 °C) até 700 °C com uma razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ sob vazão de ar de 60 mL min⁻¹.

O parâmetro de solubilidade de Hansen foi estimado pela solubilidade de cada composto de lignina em 25 solventes. A solubilidade foi pontuada como “1” para completamente solúvel, “2” para parcialmente solúvel e “3” para insolúvel. A pontuação de solubilidade foi registrada em um *software Prattice* para o parâmetro de solubilidade de Hansen o qual computou a esfera de solubilidade Hansen para cada composto de lignina.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

10-undecen-1-ol é um produto de origem vegetal que pode ser facilmente obtido do óleo de mamona ou do ácido ricinoleico por pirólise sob pressão, seguido da redução com LiAlH_4 a 0°C .^{6,7}

A análise de RMN ^{31}P foi usada para seguir o consumo dos grupos hidroxilas após as reações de metacrilado e metátese cruzada. As Figuras 4.4 - 4.6 mostram os espectros de RMN ^{31}P de todas as amostras. A Tabela 4.1 sumariza os valores obtidos das análises elementares das amostras e os valores de mmol OH/g lignina obtidos da análise de RMN ^{31}P . O conteúdo de OH foi estimado pela integral do pico em 131,7 ppm referente a reação da hidroxila com o 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolana (agente fosforilante). Foi observado que após a reação de metacrilado, o número de grupos hidroxila diminuiu de 4,2 mmol OH/g lignina (Protobind 2400) para 1,6 mmol/g lignina (lignina metacrilada). Após a reação de metátese cruzada entre a lignina metacrilada e o 10-undecen-1-ol, espera-se um aumento na quantidade de OH, e isso foi observado pelo valor obtido de 5,5 mmol OH/g lignina. No espectro da lignina modificada por metátese cruzada (Figura 4.6) um pico intenso em 131,7 é observado devido à reação das hidroxilas do 10-undecen-1-ol com o agente fosforilante.

As análises elementares dos compostos mostraram uma tendência de aumento nas porcentagens dos átomos de C e H (Tabela 4.1), após as reações de metacrilado e metátese cruzada, corroborando com os resultados da RMN ^{31}P , sugerindo que a reação ocorreu.

Tabela 4.1 - Resultados da análise elementar e RMN ^{31}P

	%C	%H	mmol OH/g lignina
lignina Protobind 2400	61,8	6,5	4,2
lignina metacrilada	63,1	5,7	1,6
lignina modificada com 1	66,5	10,4	5,5

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.4 - Espectro de RMN ^{31}P da lignina Protobind 2400.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.5 - Espectro de RMN ^{31}P da lignina metacrilada.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.6 - Espectro de RMN ^{31}P da lignina modificada com o complexo **1**.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.7 mostra as curvas DSC da lignina Protobind 2400 ($T_g = 65\text{ }^\circ\text{C}$) e da lignina metacrilada ($T_g = 56\text{ }^\circ\text{C}$), sendo os valores de T_g similares aos valores reportados para ligninas industriais e suas ligninas ésteres correspondentes.⁸ Para a lignina modificada com **1** (Figura 4.8), a transição vítrea não está bem definida, mas observa-se uma variação na linha de base em relação à curva do 10-undecen-1-ol (Figura 4.9), com similaridade às curvas mostradas na literatura.⁸ A curva DSC do 10-undecen-1-ol mostra processos exotérmicos referentes à cristalização e um processo endotérmico referente à fusão. Esses mesmos processos são observados na curva de DSC da lignina modificada com **1**, mas com uma diferença em relação ao 10-undecen-1-ol. Observa-se que o processo de cristalização no segundo resfriamento não é alterado para o 10-undecen-1-ol.

Figura 4.7 – Curvas DSC da lignina Protobind 2400 e da lignina metacrilada

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.8 – Curvas DSC da lignina modificada com o complexo **1**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.9 – Curvas DSC do 10-undecen-1-ol.

Fonte: Autoria própria.

As curvas TGA e DTG dos compostos de lignina em diferentes atmosferas estão mostradas nas Figuras 4.10 (atmosfera de N_2) e 4.11 (atmosfera de ar). A Tabela 4.3 sumariza a porcentagem de massa perdida em cada composto de lignina em três diferentes faixas de temperatura. O número de etapas de degradação em cada atmosfera de queima foram iguais, com exceção da última etapa em atmosfera de ar. Essas porcentagens foram maiores, pois a combustão em ar foi completa. A lignina Protobind 2400 apresentou duas etapas principais de degradação: a partir de 163 até 540 °C, e a partir de 540 até 900 °C que correspondem à estrutura da lignina. A curva da lignina metacrilada apresentou uma etapa adicional de degradação entre 25 - 200 °C, que pode estar relacionada aos grupos metacrilados adicionados *via* esterificação, os quais são ausentes na lignina Protobind 2400. A degradação do 10-undecen-1-ol foi completa abaixo de 200 °C. Para a lignina modificada por metátese cruzada, são observadas três etapas de degradação: a primeira entre 25 - 200 °C pode ser associada à degradação da cadeia longa do 10-undecen-1-ol; a segunda e terceira podem ser relacionadas as mesmas etapas de degradação que a lignina metacrilada.

Tabela 4.2 – Porcentagem de massa perdida dos compostos em cada faixa de temperatura

	25 - 200 °C	200 - 520 °C	520 - 900 °C
	N ₂ (ar)	N ₂ (ar)	N ₂ (ar)
<i>lignina Protobind 2400</i>	2,3% (2,5%)	56,2% (46,4%)	20,8% (50,4%)
<i>lignina metacrilada</i>	13,7% (13,5%)	40,6% (35,6%)	33,9% (50,9%)
<i>10-undecen-1-ol</i>	100% (100%)	----	----
<i>lignina modificada com 1</i>	30,9% (36,0%)	39,4% (36,6%)	23,0% (26,4%)

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.10 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em N₂.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.11 – Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em ar.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4.3 lista os solventes em que a solubilização foi completa para cada composto, e observa-se que a lignina modificada por metátese cruzada com o complexo **1** apresentou melhor solubilidade em um maior número de solventes. Assim, podemos discutir que a utilização do complexo **1** foi eficiente para a modificação da lignina por

metátese cruzada entre a lignina metacrilada e o 10-undecen-1ol. Além do mais, a presença do álcool foi como um "braço extensor" na lignina metacrilada e sua cadeia longa melhorou a solubilidade do composto. Devido à baixa solubilidade da lignina em diversos solventes, esse aumento de cinco solventes em relação a lignina Protobind 2400 foi um ótimo resultado no desenvolvimento da química da lignina.

Tabela 4.3 - Relação de solventes em que cada composto foi completamente solúvel

<i>Amostra</i>	<i>Solventes</i>
lignina Protobind 2400	DMSO DMF
lignina metacrilada	1,4 Dioxano CHCl ₃ DMSO DMF THF
lignina modificada com 1	Anidrido acético Acetona 1,4 Dioxano CHCl ₃ DMSO DMF THF

Fonte: Autoria própria.

4.4 CONCLUSÃO

As olefinas terminais da lignina metacrilada e do 10-undecen-1-ol reagiram por metátese cruzada utilizando o complexo **1** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ para formação de uma lignina modificada que pudesse ter uma melhor solubilidade em alguns solventes. A lignina Protobind 2400 é a lignina de partida na sequência das reações para modificação da lignina. Os compostos de lignina foram caracterizados por RMN ^{31}P e análise elementar de C e H, os quais mostraram um aumento no número de mmol de OH por grama de lignina e também na porcentagem dos elementos C e H. Esses resultados indicam que ocorreu a reação de metátese cruzada. As análises térmicas por DSC e TGA foram realizadas e mostraram uma diferença entre os três compostos, corroborando com o acontecimento das reações. Os parâmetros de solubilidade de Hansen mostraram que a modificação da lignina metacrilada por metátese cruzada com o 10-undecen-1-ol na lignina melhorou sua solubilidade em um maior número de solventes.

REFERÊNCIAS

- 1 CALVO-FLORES, F. G.; DOBADO, J. A. Lignin as renewable raw material. **ChemSusChem**, v. 3, n. 11, p. 1227-1235, 2010.
- 2 SATHEESH KUMAR, M. N.; MOHANTY, A. K.; ERICKSON, L.; MISRA, M. Lignin and its applications with polymers. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 3, n. 1, p. 1-24, 2009.
- 3 SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.
- 4 SILVA SÁ, J. L.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010.
- 5 THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: lignin modification and solubility modeling. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 1895-1905, 2005.
- 6 DALAVOY, V. S.; NAYAK, U. R. 10-undecenoic acid: a versatile synthon from castor oil. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 40, p. 520-528, 1981.
- 7 BIGOT, S.; DAGHRIR, M.; MHANNA, A.; BONI, G.; POURCHET, S.; LECAMP, L.; PLASSERAUD, L. Undecylenic acid: a tunable bio-based synthon for materials applications. **European Polymer Journal**, v. 74, n. p. 26-37, 2016.
- 8 FOX, S. C.; MCDONALD, A. G. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. **Bioresources**, v. 5, n. 2, p. 990-1009, 2010.

CAPÍTULO 5

AUTOMETÁTESE DO 10-UNDECEN-1-OL UTILIZANDO UM AMINO-COMPLEXO DE RUTÊNIO E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE POLIURETANAS

5 CAPÍTULO 5: AUTOMETÁTESE DO 10-UNDECEN-1-OL UTILIZANDO COMPLEXO DE RUTÊNIO E SUAS APLICAÇÕES EM REAÇÕES DE POLIURETANAS

5.1 INTRODUÇÃO

Autometátese, um tipo de metátese de olefina derivada da reação de metátese cruzada, é uma reação entre duas moléculas de alquenos idênticas que podem ser catalisadas com o uso de um metal-carbeno catalisador de metal de transição.^{1,2}

2-buten-1,4-diol é obtido da autometátese do prop-2-en-1-ol e pode ser hidrogenado e convertido para butan-1,4-diol.³ Este composto é derivado do petróleo e atua como um segmento de extensor de cadeia quando combinado com um segmento de diisocianato rígido em poliuretanas (PU) termoplásticas e elastôméricas.⁴⁻⁶ A literatura reporta o uso do butan-1,4-diol como um extensor de cadeia em poliuretanas com o óleo de mamona o qual melhora a dureza e diminui a transparência das poliuretanas, porque ele forma um segmento rígido com 1,6-hexametilenodiisocianato.⁶

As primeiras reações de poliadição de dióis e diisocianatos para obter poliuretanas foram reportadas em 1937 por Otto Bayer e colaboradores. PUs são formadas pela reação de um grupo hidroxila, ou poliol, com um diisocianato ou um isocianato polimérico na presença de catalisador e aditivos. Uma variedade de diisocianatos e polióis podem ser usados para produzir PUs. PUs têm encontrado aplicações em diferentes campos, tais como espumas rígidas e flexíveis, revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros.⁷⁻⁹

PUs consistem de um componente flexível ou macrodiol, chamado de segmento flexível (SS - *soft segment*), um componente rígido derivado do diisocianato, chamado de segmento rígido (HS - *hard segment*), e um extensor de cadeia (CE - *chain extender*).⁶ SS é normalmente o estado amorfo da PU o qual comanda as propriedades a baixa temperatura e cristaliza com baixos níveis do componente HS ou prolongado resfriamento.⁶ Assim, um copolímero de PU em bloco com alternados segmentos SS e HS podem ser facilmente adaptado para específicas propriedades desejadas.

Polióis derivados de óleos vegetais são monômeros promissores porque eles são uma alternativa ecológica para as matérias-primas à base de hidrocarbonetos provenientes do petróleo para síntese de PU, além do custo competitivo.¹⁰⁻¹² Óleos

vegetais podem ser convertidos em polióis, os quais podem reagir com diisocianatos para produzir poliuretanas elastômeras ou dispersão de poliuretanas à base de água, os quais têm várias aplicações em espumas, revestimentos e adesivos.¹³⁻¹⁵ Óleos vegetais hidroxilados, tanto modificado quanto natural (óleo de mamona), têm sido usados para preparar poliuretanas através da reação das hidroxilas com os isocianatos. Óleo de mamona e seus derivados (após modificações químicas), tal como ácido ricinoleico, têm sido usados para preparar PUs.^{6,16-18}

Óleo de mamona é o único polioli comercialmente disponível *in natura*.¹⁰ Ele contém 87-90% de ácido ricinoleico com um grupo hidroxila na posição 12 da cadeia carbônica. Óleo de mamona e seus derivados têm sido usados para preparar PUs com boas propriedades mecânicas e comparáveis com aquelas produzidas a partir do petróleo, e pode encontrar muitas aplicações como adesiva de madeira, espumas flexíveis e elastômeros rígidos.^{12,19}

10-undecen-1-ol é um produto de origem vegetal que pode ser facilmente obtido do óleo de mamona ou do ácido ricinoleico por pirólise sob pressão e redução com LiAlH_4 a 0 °C.^{20,21} A utilização de fontes renováveis favorece a sustentabilidade ambiental.¹²

As poliuretanas podem ser sintetizadas por uma polimerização adicional, adicionando um diol pré-polímero. A poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL diol) é um poliéster alifático linear e atua como um diol pré-polímero. É um polioli biodegradável e geralmente aumenta a cristalinidade e propriedades mecânicas das poliuretanas elastoméricas. PCL diol é um poliéster semicristalino e biodegradável devido às ligações ésteres susceptíveis à hidrólise.²² PCL diol apresenta uma temperatura de transição vítrea muito baixa (cerca de -60 ° C), podendo apresentar um comportamento elástico à temperatura ambiente.²³ Além disso, apresenta baixas temperaturas de fusão (cerca de 60 ° C).²³

5.1.1 Objetivos específicos

- Utilizar o complexo **1** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ na reação de autometátese do 10-undecen-1-ol;

- Sintetizar o diol para atuar como extensor de cadeia e segmento flexível em reações de poliuretanas;
- Aplicar o diol na reação de poliuretana com o óleo de mamona;
- Aplicar o diol na reação de poliuretana com o poli(ϵ -caprolactona).

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Observações gerais

10-undecen-1-ol, etil diazoacetato (EDA), óleo de mamona, diisocianato de isoforona (IPDI), dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) foram comprados da Sigma-Aldrich. Poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL diol – TONE polyol 0230) foi obtido da Union Carbide Corporation. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ (**1**), foi obtido como descrito na seção 2.2.2 (Figura 2.12).²⁴

5.2.2 Autometátese do 10-undecen-1-ol

O complexo **1** (5 mg; $6,0 \times 10^{-3}$ mmol) foi adicionado ao 10-undecen-1-ol (0,5 g; 2,9 mmol), seguido pela adição de 31 μL etil diazoacetato (EDA) à temperatura ambiente. A reação foi agitada e, rapidamente, foram observadas a formação de bolhas e mudança de cor da solução foi aumentada para 80 °C sob vácuo por 24 h. A Figura 5.1 mostra a autometátese para obtenção do diol.

Figura 5.1 - Esquema da reação de autometátese para obtenção do diol.

Fonte: Autoria própria.

5.2.3 Reações de poliuretanas

As PUs foram obtidas a partir da reação entre um polioli e o óleo de mamona ou PCL diol. 5% em mol de excesso de IPDI e algumas gotas de DBTDL como catalisador foram adicionados à solução. A porcentagem em massa do diol foi variada de 10 até 50% na mistura com o óleo de mamona ou PCL diol. Os reagentes foram aquecidos até 70 °C e agitados continuamente até as bolhas desaparecerem. A mistura foi colocada em

um forno a 80 °C por 12 h. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os esquemas representativos das reações de poliuretanas derivadas de diferentes polióis.

As amostras de poliuretanas derivadas do óleo de mamona foram denominadas como PUXcYd, onde X denota a porcentagem de óleo de mamona "castor oil" (c) e Y denota a porcentagem do diol (d). As amostras de poliuretanas derivadas do PCL diol foram denominadas como PU_XPCLYdiol, onde X refere-se a porcentagem de PCL diol (PCL) e Y a porcentagem do diol (d).

Figura 5.2 - Representação da reação para obter a poliuretana derivada do óleo de mamona.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.3 - Representação da reação para obter a poliuretana derivada do PCL diol.

Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Caracterização

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi conduzida em um módulo calorimétrico Q20 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 para 110 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (para apagar a história térmica do material), resfriadas e equilibradas a -70 °C com uma razão de resfriamento de 20 °C min⁻¹, e então aquecidas novamente até 80 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A célula de medição do DSC foi varrida por um constante vazão de gás nitrogênio a 25 mL min⁻¹.

Termogravimetria (TGA) foi conduzida em uma termobalança Q50 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 para 700 °C com uma razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ sob vazão de ar ou N₂ de 60 mL min⁻¹.

Espectroscopia de RMN ¹H foi feita em um espectrômetro RMN AVIII-600 e a espectroscopia de RMN ³¹P foi feita em um espectrômetro RMN DRX-400, ambos da Bruker Corporation. Todas as medidas foram feitas utilizando CDCl₃ como solvente. As

análises de ^{31}P das amostras foram feitas seguindo um procedimento reportado na literatura,⁶ no qual hidroxilas são reagidas com o agente fosforilante 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolana.

Extração com Soxhlet foi realizada para medir o conteúdo gel das amostras. 2 - 3 g de amostra foram colocadas dentro de um dedal de celulose, o qual foi colocado dentro de um extrator Soxhlet equipado com um balão de 250 mL contendo CHCl_3 . O condensador foi colocado no topo do extrato e as amostras foram refluxadas por 24 h. Depois do refluxo, a porção insolúvel foi secada à vácuo por 24 h e pesada. A porção extraída foi analisada por RMN ^1H .

A massa molar dos polímeros (M_w e M_n) e o índice de polidispersividade (IPD) foram determinados por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC, do inglês *Size Exclusion Chromatography*). A instrumentação consistia de um Waters In-Line Degasser AF, um Waters 515 HPLC Pump, um auto-amostrador Waters 717Plus, e um conjunto de detector Optilab T-rEX RI no comprimento de onda 658 nm. As amostras foram preparadas dissolvendo 10–15 mg de polímero em 1 mL de THF HPLC-grade, e então as soluções foram filtradas usando filtros Durapore® 0.22 μm . As amostras foram passadas através de uma pré-coluna PolyAnalytik Organic GPC e três colunas PolyAnalytik Organic GPC com exclusão limite de 20×10^6 Da, compradas da PolyAnalytik. THF foi usado como eluente em um fluxo de 1 mL min^{-1} . Os resultados foram coletados e analisados usando um OmniSEC Software da Malver Instruments, Inc. As massas moleculares foram determinadas usando uma curva de calibração com uma função polinomial de ordem 3 para padrões de estireno, comprados da Polymer Standards Service, GmbH.

Ensaio reológico foram feitos utilizando um reômetro TA Instruments (ARES-G2) com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro sob vazão de ar ou N_2 com um forno de convecção com três termômetros internos de resistência de platina (PRT) para melhor estabilização da temperatura. Nestes estudos, os experimentos de varredura de frequência angular na faixa de 0,1–100 rad s^{-1} nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C para obtenção dos valores de G' , G'' e η^* .

Testes de aderência foram feitos usando uma máquina de ensaios universais Instron modelo 4502. A amostra foi espalhada em uma chapa de aço. A sonda foi

posicionada acima da amostra e o teste foi programado para abaixar a sonda em $-0,5 \text{ mm min}^{-1}$ por 2 s, e então, reverter a direção com a mesma taxa. Um aumento de 1 mm e um recuo de 0,25 mm foram aplicados e foram repetidos por 10 vezes.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Autometátese do 10-undecen-1-ol

10-undecen-1-ol é um produto de origem vegetal derivado do óleo de mamona. A autometátese da olefina terminal do undecen-1-ol foi feita utilizando o complexo **1** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ e EDA. Um rendimento de 50% foi obtido; o produto final permaneceu líquido em temperatura ambiente. O catalisador de Grubbs de 1ª geração foi testado para sintetizar o diol. Entretanto, um produto sólido foi obtido em temperatura ambiente e não foi possível incorporar o diol obtido com catalisador de Grubbs nas reações de poliuretanas. Os complexos **2** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{piperidina})]$ e **3** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pirrolidina})]$ também foram ativos na síntese do diol e o produto foi líquido à temperatura ambiente e os resultados foram semelhantes aos obtidos com **1**.

O diol sintetizado com **1** não produziu aldeído como subproduto das reações secundárias envolvendo isomerização.^{25,26} A Figura 5.4 mostra os espectros de RMN ^1H do 10-undecen-1ol e do diol. O espectro do diol (Figura 5.4 abaixo) mostrou picos mais alargados do que os picos do espectro do 10-undecen-1ol (Figura 5.4 acima), o que pode ser associado com o aumento de grupos CH_2 na cadeia. Picos em 4,9 e 5,8 ppm (picos 1 e 2 - Figura 5.4 acima) desapareceram, e um novo pico apareceu em 5,4 ppm (pico 5 - Figura 5.4 abaixo). Os picos podem ser associados com a dupla ligação do 10-undecen-1-ol ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$) que foram convertidos na dupla ligação do diol ($\text{HC}=\text{CH}$). Os deslocamentos químicos dos hidrogênios dos metilenos e os hidrogênios das hidroxilas do diol foram observados.

Pelos espectros de RMN ^{31}P acompanhou-se o consumo dos grupos hidroxilas (Figura 5.5). O pico em 131 ppm é relacionado com a reação entre as hidroxilas e o 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolana (agente fosforilante). O pico em 132,2 ppm no espectro do 10-undecen-1-ol indica que alguma reação na olefina terminal, pois este pico é ausente no espectro do diol.

Figura 5.4 - Espectros de RMN ^1H do 10-undecen-1-ol (acima) e do diol (abaixo).

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.5 - Espectros de RMN ^{31}P do 10-undecen-1-ol e do diol.

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Poliuretanas derivadas do óleo de mamona

As amostras de poliuretanas derivadas do óleo de mamona foram denominadas como PUXcYd, onde X denota a porcentagem de óleo de mamona "*castor oil*" (c) e Y denota a porcentagem do diol (d).

A Figura 5.6 mostra os espectros de RMN ^1H das amostras de PU derivados do óleo de mamona em CDCl_3 , exceto para as amostras PU100c0d e PU90c10d, as quais não foram solúveis em vários solventes. Os espectros das amostras PU80c20d, PU70c30d, PU60c40d e PU50c50d apresentaram o mesmo conjunto de sinais. A Figura 5.7 mostra os espectros da Figura 5.6 na região entre 6 e 3 ppm. O pico em 3,6 ppm no espectro do óleo de mamona e os picos em 3,28 e 3,7 ppm no espectro do diol desapareceram em todos os espectros das poliuretanas, pois ocorreu a formação da ligação uretana ($-\text{NHCOO}-$). Os resultados indicam o consumo dos grupos hidroxila a partir dos polióis quando reagiu com IPDI para formar as PUs. Picos alargados foram observados quando aumentou-se a porcentagem em massa do óleo de mamona, pois os grupos CH_2 aumentaram no material.

Figura 5.6 - Espectros de RMN ^1H em 3D das PUs derivadas do óleo de mamona em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.7 - Espectros de RMN ^1H em 3D entre 6 e 3 ppm das PUs em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5.1 mostra os resultados de SEC para as PUs derivadas do óleo de mamona. As amostras PU100c0d e PU90c10d não foram solúveis em THF, e elas incharam com o solvente. O aumento da porcentagem em massa do óleo de mamona nas PUs, aumentou a massa molar; isto significa que o óleo de mamona foi incorporado às PUs. Esta incorporação resultou no aparecimento de um ombro largo nas curvas que pode ser associado as ligações cruzadas por causa das longas cadeias de ácido graxo do triglicerídeo. Assim, se pode supor que as amostras PU90c10d e PU100c0d apresentam um alto grau de ligações cruzadas do que as outras amostras, e maiores valores de M_n e M_w comparados com PU80c20d.

Tabela 5.1 - Resultados da SEC das PUs derivados do óleo de mamona

	$M_n (g\ mol^{-1})$	$M_w (g\ mol^{-1})$	IPD
PU80c20d	16.337	67.881	4,16
PU70c30d	5.961	15.524	2,60
PU60c40d	3.850	7.961	2,07
PU50c50d	4.026	8.448	2,10
PU0c100d	1.466	4.971	3,39

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.8 - Cromatogramas de SEC das PUs derivadas do óleo de mamona

Fonte: Autoria própria.

As porcentagens de ligações cruzadas das amostras PU100c0d e PU90c10d foram medidas por extração de Soxhlet. Depois do refluxo em CHCl_3 , a porcentagem de inchamento foi de 100% em ambas as amostras e ela foi calculada pela Equação 5.1. Os extratos foram analisados por RMN ^1H e nenhum pico foi observado.

$$\% \text{ inchamento} = [(m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}})/m_{\text{inicial}}] \times 100$$

Equação 5.1

As amostras foram secadas (m'_{inicial}) e pesadas para determinar a m'_{final} , e a porcentagem de ligação cruzada foi estimada pela Equação 5.2. As porcentagens de ligações cruzadas foram 95 e 57% para PU100c0d e PU90c10d, respectivamente. A porcentagem diminuiu quando 10% de diol foi adicionado porque o diol funciona como um agente extensor de cadeia flexível e não como um agente de ligação cruzada. A ligação dupla pode dar flexibilidade as cadeias e pode ser a razão das amostras de PUs com 20% ou mais de diol serem viscosas e não sólidas.

$$\% \text{ ligação cruzada} = (m'_{\text{final}}/m'_{\text{inicial}}) \times 100$$

Equação 5.2

A diferença de viscosidade entre as amostras nas diferentes composições pode ser associada ao baixo valor de T_g obtido por DSC (Tabela 5.2). Os valores de T_g são mais negativos quando aumenta-se a porcentagem de diol nas PUs (Figura 5.9). Consequentemente, diminuindo o grau de ligação cruzada e tornando o material mais viscoelástico.

Figura 5.9 - Curvas DSC dos PUs derivados do óleo de mamona.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5.2 - Propriedades térmicas dos PUs derivados do óleo de mamona

	DSC	TGA em N₂		TGA em ar	
	T_g (°C)	T₅ (°C)	T₅₀ (°C)	T₅ (°C)	T₅₀ (°C)
PU100c0d	-21.58	299	364	291	357
PU90c10d	-19.35	274	356	275	350
PU80c20d	-28.87	248	358	244	345
PU70c30d	-28.13	245	343	240	334
PU60c40d	-28.66	231	338	233	324
PU50c50d	-30.31	226	307	224	311
PU0c100d	-43.77	218	276	215	272

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5.2 sumariza os valores de T_5 e T_{50} a partir das curvas TGA em diferentes atmosferas, os quais representam a temperatura na qual 5 ou 50% da massa da amostra foram perdidas. As Figuras 5.9 e 5.10 mostram as curvas TGA e DTG em N_2 e ar, respectivamente, para todas as amostras das PUs. Para a amostra PU0c100d, somente uma etapa de degradação foi entre 200 - 300 °C. Para a amostra PU100c0d, duas etapas de degradação são observadas nas faixas de temperatura entre 250 - 350 °C e entre 350 - 500 °C. O aumento da porcentagem de diol em massa nas PUs, diminuiu as temperaturas T_5 e T_{50} (Tabela 5.2). Podem ser observadas três etapas de degradação para as outras amostras, os quais se pode relacionar que a primeira e segunda degradação são das cadeias lineares do diol e das ligações uretanas, e a terceira em maior temperatura pode ser da cissão do triglicerídeo do óleo de mamona.

Figura 5.10 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) das PUs derivadas do óleo de mamona em N₂.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.11 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) das PUs derivadas do óleo de mamona em ar.

Fonte: Autoria própria.

Os experimentos de reologia foram feitos para obtenção dos parâmetros de materiais viscoelásticos G' (módulo de armazenamento em cisalhamento), G'' (módulo de

perda em cisalhamento) e η^* (viscosidade complexa) em função da frequência angular (ω), diferentes temperaturas (20, 30, 40, 50 e 60 °C) e diferentes composições das PUs.

A Figura 5.12 mostra os parâmetros para a amostra PU80c20d em diferentes temperaturas. Os valores de G' e G'' são dependentes da frequência angular, e G'' é maior em uma ordem de magnitude que G' . Os valores de G' e G'' aumentaram quando aumentou ω , e diminuíram quando aumentou a temperatura. O valor de η^* em qualquer temperatura é praticamente constante, independente de ω , e seu valor diminui quando aumenta a temperatura; a taxa de deformação é diretamente proporcional à temperatura, exibindo um comportamento Newtoniano (independente da frequência). Os valores de η_0 (viscosidade quando a taxa de cisalhamento é zero) em diferentes temperaturas pode ser determinado pela extrapolação das curvas η^* *versus* ω de acordo com o modelo Carreau-Yasuda. Os valores de η_0 estão na Tabela 5.3. A Figura 5.13 mostra os parâmetros para todas as amostras de PUs derivadas do óleo de mamona a 20 °C. Aumentando a porcentagem do diol, G' e G'' diminuem, porque o diol está atuando como um segmento flexível e extensor de cadeia, tornando o material mais flexível. A Tabela 5.3 mostra os valores de η_0 de todas as amostras de PUs em diferentes temperaturas.

Tabela 5.3 - Valores de η_0 (Pa.s) para as PUs derivadas do óleo de mamona em diferentes temperaturas

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
PU80c20d	4.208	1.095	783	241	97
PU70c30d	1.426	321	95	33	13
PU60c40d	695	155	46	17	7
PU50c50d	579	135	40	14	5,8
PU0c100d	10,3	2,8	1	0,5	0,2

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.12 - G' , G'' e η^* dependentes da frequência angular em diferentes temperaturas para a amostra PU80c20d.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.13 - G' , G'' e η^* dependentes da frequência angular para todas as amostras de PUs derivadas do óleo de mamona a 20 °C.

Fonte: Autoria própria.

A propriedade adesiva da amostra PU90c10d foi medida pelo teste de aderência. A Figura 5.14 mostra uma característica curva de materiais adesivos. A curva mostra três regiões: aproximação (valor zero de força), contato (valores negativos de força) e a descolagem do material (valores positivos de força); o que significa que o material apresenta característica de forças coesivas e adesivas.²⁷ Os experimentos foram repetidos para provar a reprodutibilidade do experimento, uma vez que na literatura ainda é difícil de medir e reproduzir este tipo de teste.

Figura 5.14 - Curvas de aderência da amostra PU90c10d.

Fonte: Autoria própria.

5.3.3 Poliuretanas derivadas do PCL diol

As amostras de poliuretanas derivadas do PCL diol foram denominadas como PU_XPCLYdiol, onde X refere-se a porcentagem de PCL diol (PCL) e Y a porcentagem do diol (d).

A Figura 5.15 mostra os espectros das PUs derivadas do PCL, do diol e do PCL em CDCl_3 . Observou-se que o diol e óleo de mamona foram incorporados e reagiram com o diisocianato (IPDI), pois os conjuntos de sinais do PCL diol e do diol estão nos espectros das poliuretanas.

Figura 5.15 - Espectros de RMN ^1H em 3D das PUs derivadas do PCL diol em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de SEC (Tabela 5.4) mostraram que a massa molar diminuiu, quando aumentou-se a porcentagem de diol, formando cadeias menores. Esses resultados não são bons, pois mostra que o diol não foi inserido completamente na cadeia da poliuretana.

Tabela 5.4 - Resultados da SEC das PUs derivadas do PCL diol

	$M_n (\text{g mol}^{-1})$	$M_w (\text{g mol}^{-1})$	PDI
PU_100PCL0diol	4.097	10.731	2,62
PU_90PCL10diol	931	2.796	3,0
PU_80PCL20diol	614	1.386	2,26
PU_70PCL30diol	474	815	1,74
PU_60PCL40diol	385	538	1,46
PU_50PCL50diol	316	371	1,18

Fonte: Autoria própria.

As curvas DSC indicaram as temperaturas de transição vítrea (Figura 5.16) e de fusão (T_f) (Figura 5.17) das PUs e seus valores estão na Tabela 5.5. O aumento da porcentagem de diol, deslocou os valores de T_g para mais negativos e aumentou o valor de T_f . Comparando-se com a curva do PCL diol puro e da PU com PCL diol na ausência de diol (PU_100PCL0diol), observou-se um valor mais negativo na T_g e um decréscimo na T_f quando se formou a PU.

Tabela 5.5 - Valores de T_g e T_f obtidos das curvas de DSC das PUs derivadas do PCL diol

	T_g (°C)	T_m (°C)
PU_90PCL10diol	-13,5	38,7
PU_80PCL20diol	-14,3	37,5
PU_70PCL30diol	-17,8	35,8
PU_60PCL40diol	-22,6	32,2
PU_50PCL50diol	-25,9	29,9
PU_100PCL0diol	-22,5	41,8
PCL	-18,5	52,9

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.16 - Curvas DSC das PUs derivadas do PCL diol.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.17 - Curvas DSC das PUs derivadas do PCL diol para mostrar a temperatura de fusão (T_f).

Fonte: Autoria própria.

As curvas TGA e DTG mostraram apenas uma etapa principal de degradação iniciando em 200 °C e com perda de massa total em 400 °C em todas as PUs (Figuras. 5.18 e 5.19), independente da atmosfera (N₂ ou ar). Diferente do que foi observado nas poliuretanas derivadas do óleo de mamona, na qual foi possível observar até três etapas de degradação devido à estrutura formada pelas ligações cruzadas com o triglicerídeo. A Tabela 5.6 mostra os valores de T₁₀ e T₅₀ que correspondem as temperaturas quando 10 e 50% da massa da amostra foi perdida. Quando PCL é incorporado ao PU, as temperaturas T₁₀ e T₅₀ diminuíram, se comparado ao PCL puro, e essa queda se mantém com a adição de diol ao meio reacional.

Tabela 5.6 - Valores de T₁₀ e T₅₀ obtidos das curvas TGA das PUs derivadas do PCL

	<i>TGA em ar</i>		<i>TGA em N₂</i>	
	<i>T₁₀ (°C)</i>	<i>T₅₀ (°C)</i>	<i>T₁₀ (°C)</i>	<i>T₅₀ (°C)</i>
PCL	274	327	298	377
PU_100PCL0diol	266	320	284	324
PU_90PCL10diol	262	315	263	307
PU_80PCL20diol	254	314	257	301
PU_70PCL30diol	250	311	254	299
PU_60PCL40diol	247	308	253	296
PU_50PCL50diol	242	294	245	292

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.18 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) em N₂ das PUs derivadas do PCL diol.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.19 - Curvas TGA (acima) e DTG (abaixo) das PUs em ar derivadas do PCL diol.

Fonte: Autoria própria.

5.4 CONCLUSÃO

O complexo **1** $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ na presença de etil diazoacetato foi ativo na autometátese do 10-undecen-1-ol. Um diol líquido foi obtido em um bom rendimento sem nenhum aldeído como subproduto, pois não ocorreu nenhuma reação paralela envolvendo isomerização. O diol sintetizado foi utilizado como segmento flexível e extensor de cadeia em reações de poliuretanas com óleo de mamona e poli(ϵ -caprolactona) diol. Nas reações de poliuretanas derivadas do óleo de mamona, a presença do diol como extensor de cadeia aumentou as cadeias lineares contra as ligações cruzadas a partir dos braços dos ácidos graxos do triglicerídeo, dando interessantes características aos materiais. Altos valores de M_w e M_n e baixos IPDs foram obtidos a partir das poliuretanas. Os parâmetros viscoelásticos (G' , G'' e η^*) em função da frequência angular em diferentes temperaturas e composição de diol/óleo de mamona mostraram um comportamento Newtoniano para estes materiais. Os valores de T_g foram mais negativos quando aumentou-se a porcentagem do diol, pois o material se tornou mais viscoelástico, considerando que o diol é um segmento flexível devido à ligação dupla na posição 10 da cadeia longa de vinte carbonos. O material resultante com 10% em massa de diol foi capaz de modificar as características rígidas da poliuretana (PU100c0d), provendo uma característica adesiva a poliuretana derivada do óleo de mamona. Nas reações de poliuretanas derivadas do poli(ϵ -caprolactona) diol, os resultados obtidos não foram satisfatórios, pois a presença do diol não trouxe bons resultados na caracterização dos materiais. O aumento da porcentagem em massa do diol, diminuiu a massa molecular das poliuretanas.

REFERÊNCIAS

- 1 GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, n. 34, p. 7117-7140, 2004.
- 2 DERAEDT, C.; D'HALLUIN, M.; ASTRUC, D. Metathesis reactions: recent trends and challenges. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 28, p. 4881-4908, 2013.
- 3 SWOREN, J. C.; PAWLOW, J. H.; CASE, W.; LEVER, J.; WAGENER, K. B. Competing ruthenium catalyzed metathesis condensation and isomerization of allylic olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 194, n. 1–2, p. 69-78, 2003.
- 4 KLINEDINST, D. B.; YILGÖR, I.; YILGÖR, E.; ZHANG, M.; WILKES, G. L. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments. **Polymer**, v. 53, n. 23, p. 5358-5366, 2012.
- 5 ECEIZA, A.; MARTIN, M. D.; DE LA CABA, K.; KORTABERRIA, G.; GABILONDO, N.; CORCUERA, M. A.; MONDRAGON, I. Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: mechanical and thermal properties. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 2, p. 297-306, 2008.
- 6 CORCUERA, M. A.; RUEDA, L.; FERNANDEZ D'ARLAS, B.; ARBELAIZ, A.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2175-2184, 2010.
- 7 KREYE, O.; MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Sustainable routes to polyurethane precursors. **Green Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 1431-1455, 2013.
- 8 BARON, A.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, J.; IBARBOURE, E.; DERAÏL, C.; PAPON, E. Adhesives based on polyurethane graft multiblock copolymers: tack, rheology and first morphological analyses. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 29, n. 1, p. 1-8, 2009.
- 9 MORE, A. S.; LEBARBÉ, T.; MAISONNEUVE, L.; GADENNE, B.; ALFOS, C.; CRAMAIL, H. Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 823-833, 2013.

10 MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10-30, 2010.

11 PETROVIĆ, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 109-155, 2008.

12 XIA, Y.; LAROCK, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1893-1909, 2010.

13 LU, Y.; LAROCK, R. C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: effects of polyol functionality and hard segment content on properties. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 11, p. 3332-3340, 2008.

14 GARRISON, T. F.; KESSLER, M. R. 3 - Plant oil-based polyurethanes. In: MADBOULY, S. A.; ZHANG, C.; KESSLER, M. R. (Ed). **Bio-based plant oil polymers and composites**. Amsterdam: William Andrew Publishing, 2016. p. 37-54

15 SOMANI, K. P.; KANSARA, S. S.; PATEL, N. K.; RAKSHIT, A. K. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 23, n. 4, p. 269-275, 2003.

16 RIO, E. D.; LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; MEIER, M. A. R.; CÁDIZ, V. Polyurethanes from polyols obtained by admet polymerization of a castor oil-based diene: characterization and shape memory properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 518-525, 2011.

17 YEGANEH, H.; MEHDIZADEH, M. R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 6, p. 1233-1238, 2004.

18 PETROVIĆ, Z. S.; CVETKOVIĆ, I.; HONG, D.; WAN, X.; ZHANG, W.; ABRAHAM, T.; MALSAM, J. Polyester polyols and polyurethanes from ricinoleic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 2, p. 1184-1190, 2008.

19 HEINEN, M.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, n. 0, p. 76-86, 2014.

20 DALAVOY, V. S.; NAYAK, U. R. 10-undecenoic acid: a versatile synthon from castor oil. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 40, n. p. 520-528, 1981.

21 BIGOT, S.; DAGHRIR, M.; MHANNA, A.; BONI, G.; POURCHET, S.; LECAMP, L.; PLASSERAUD, L. Undecylenic acid: a tunable bio-based synthon for materials applications. **European Polymer Journal**, v. 74, n. p. 26-37, 2016.

22 COMETA, S.; BARTOLOZZI, I.; CORTI, A.; CHIELLINI, F.; DE GIGLIO, E.; CHIELLINI, E. Hydrolytic and microbial degradation of multi-block polyurethanes based on poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene glycol) segments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 10, p. 2013-2021, 2010.

23 SISSON, A. L.; EKINCI, D.; LENDLEIN, A. The contemporary role of ϵ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures. **Polymer**, v. 54, n. 17, p. 4333-4350, 2013.

24 SILVA SÁ, J. L.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA-NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010.

25 HILLMYER, M. A.; NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H. Utility of a ruthenium metathesis catalyst for the preparation of end-functionalized polybutadiene. **Macromolecules**, v. 30, n. 4, p. 718-721, 1997.

26 HONG, S. H.; SANDERS, D. P.; LEE, C. W.; GRUBBS, R. H. Prevention of undesirable isomerization during olefin metathesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 49, p. 17160-17161, 2005.

27 MAGGA, Y.; DÉRAIL, C.; GUERTON, F.; PONCHE, A.; SOULEM, N. Surface modification of polymer using ac-pulsed plasma: optimization of the electrical parameters and characterization by contact angle and probe-tack tests. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 12, p. 1573-1579, 2009.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES GERAIS

6 CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES GERAIS

O projeto tinha como meta o desenvolvimento de amino-complexos de rutênio ativos em reações de metátese de olefinas, os quais podem ser sintetizados, estocados e manipulados facilmente, além de apresentarem baixo custo de produção. Buscou-se também complexos estáveis em atmosfera não inerte.

Neste projeto, novos complexos com as aminas pirrolidina, azocano e dietilamina foram sintetizados, e suas reatividades nas reações de polimerização *via* abertura de anel foram comparadas aos complexos similares com as aminas peridroazepina e piperidina. Observou-se que os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dietilamina})]$ não apresentaram boa reatividade na polimerização de norborneno. Estudos mostraram que o tipo de geometria bipirâmide trigonal apresentada por esses complexos em solução pode ter interferido na reação, uma vez que a coordenação do etil diazoacetato para formação *in-situ* da espécie metal-carbeno (período de indução) é necessária para iniciar a reação. Os outros complexos que foram reativos apresentaram a geometria pirâmide de base quadrada em solução, a qual pode ser a geometria que tem um impedimento estérico menor, favorecendo o início da polimerização logo após um curto período de indução.

Além da reação de polimerização *via* metátese por abertura de anel, buscou-se aplicar os complexos em outras reações de metátese. Foi a primeira vez no Grupo que os complexos foram utilizados em reações de metátese cruzada e autometátese. Os três complexos foram aplicados em ambas as reações, porém, esses não apresentaram diferença nos resultados. Por isso, foi escolhido apenas um complexo para dar continuidade aos estudos.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ foi aplicado na metátese cruzada entre as olefinas terminais da lignina metacrilada e do 10-undecen-1-ol. 10-undecen-1-ol é um produto de origem vegetal que pode ser facilmente obtido do óleo de mamona. A lignina modificada com o 10-undecen-1-ol apresentou solubilidade em um maior número de solventes.

Além disso, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{peridroazepina})]$ foi utilizado na autometátese do 10-undecen-1-ol para a síntese de um diol que poderia atuar como segmento flexível e extensor de cadeia em reações de poliuretanas com óleo de

mamona e poli(ϵ -caprolactona) diol. A permanência da ligação dupla na posição 10 da cadeia longa de 20 carbonos torna a cadeia do diol mais flexível. A presença de 10% em massa do diol na poliuretana derivada do óleo de mamona proveu uma característica adesiva à poliuretana. Já nas poliuretanas derivadas da poli(ϵ -caprolactona) diol, a presença do diol interferiu no crescimento da cadeia polimérica e não trouxe nenhuma característica adicional ao material.

Portanto, o objetivo do projeto foi cumprido e os resultados foram discutidos nos capítulos de cada tipo de reação de metátese.

APÊNDICE A - LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS

1. Larissa R. Fonseca, José L. Silva Sá and Benedito S. Lima-Neto "*Plant Oil-Based Polyester*" Chapter 5 in Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites, **2016**, pages 73-86, Elsevier.
2. Larissa R. Fonseca, Rogério W. Haruo, Benedito S. Lima Neto "*Influência dos ligantes quelantes orgânicos EDTA e heEDTA em complexos de Cu e Ni para banhos de eletrodeposição em substrato de aço 1010*" Tratamento de Superfície, **2015**, 192, pages 28-32.
3. Larissa R. Fonseca, Eduardo S. P. Nascimento, José L. Silva Sá and Benedito S. Lima-Neto "*The ring size of cyclic amines as relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP*" New Journal of Chemistry, **2015**, volume 39, pages 4063-4069.
4. José L. Silva Sá, Eduardo S. P. Nascimento, Larissa R. Fonseca and Benedito S. Lima-Neto "*Ring Opening Metathesis Copolymerization of Norbornene with Norbornadiene from Solutions with Different Mole Fractions of the Comonomers Catalyzed by Ru-Amine Complexes*" Journal of Applied Polymer Science, **2013**, volume 127, issue 5, pages 3578-3585.

APÊNDICE B - LISTA DE ARTIGOS ACEITOS

1. Larissa R. Fonseca, James A. Bergman, Michael R. Kessler, Samy A. Madbouly and Benedito S. Lima-Neto "*Self-metathesis of 10-undecen-1-ol with Ru-amine-based complex for preparing the soft segment and chain extender of novel castor oil-based polyurethanes*" Macromolecular Symposia. MS-Nr: masy.201500173.R2 (aceito para publicação em maio de 2016);
2. Camila P. Ferraz, Larissa R. Fonseca, Vinicius Tomazetti, Felipe C. S. Silva, Benedito S. Lima-Neto and Valdemiro P. Carvalho JUNIOR "*Copolymers from norbornene and norbornadiene with organized morphologies and high T_g values obtained via ROMP with highly reactive $[RuCl_3(PCy_3)_2]$ complex*" New Journal of Chemistry. Manuscript ID NJ-ART-07-2016-002096.R1 (aceito para publicação em setembro de 2016).

APÊNDICE C - LISTA DE ARTIGOS SUBMETIDOS

1. Rodolpho A. N. Silva, Larissa R. Fonseca, José L. Silva Sá, Benedito S. Lima-Neto and Valdemiro P. Carvalho JUNIOR "A *non-carbene complex* $[RuCl_2(PPh_3)_2(azocane)]$ as catalyst precursor for ROMP and ATRP". (Submetido em outubro de 2016 - *Journal of Applied Polymer Science*)
2. Sâmia Dantas, Vanessa, Cristina, Nougá C. Batista, Larissa R. Fonseca, Benedito S. Lima-Neto and José L. Silva Sá "Copolymerization of norbornene with different mono- or diesters of norbornene 2,3-dicarboxylic acid monomers via ROMP". (Submetido em setembro de 2016 - *Polímeros*)

APÊNDICE D - LISTA DE ARTIGOS EM PROGRESSO

1. Larissa R. Fonseca, José L. Silva Sá and Benedito S. Lima-Neto "*Thermal analyses and micrographs of polymers and copolymers from ROMP of norbornene and norbornadiene utilizing Ru-cyclic amine-based complexes*".
2. Artigo de revisão sobre a pesquisa de complexos de rutênio desenvolvida pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica do Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto;
3. Artigo de divulgação sobre a polimerização *via* ROMP e Ziegler-Natta;
4. Três artigos de ex-alunos do Grupo os quais os resultados precisam ser redigidos na forma de artigo a partir de suas Teses/Dissertações.

APÊNDICE E - TRABALHOS APRESENTADOS EM ANAIS DE EVENTOS

1. 34^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2016.
COPOLYMERS FROM NORBORNENE AND NORBORNADIENE WITH ORGANIZED MORPHOLOGIES AND HIGH T_g REACTIVE [RuCl₃(PCy₃)₂] COMPLEX.
2. 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2015.
POLYURETHANES FROM CASTOR OIL TRIGLYCERIDE AND A DIOL SYNTHESIZED BY SELF-METATHESIS.
3. I WORKSHOP EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2015.
A SHIFTING IN THE THERMOPLASTIC NATURE OF POLYNORBORNENE WHEN USING NORBORNADIENE AS A CROSS-LINKING AGENT IN ROMP WITH RU-AMINE-BASED COMPLEXES.
4. VI ENCONTRO REGIONAL DE POLÍMEROS, 2012.
INFLUÊNCIA DE CATALISADORES DE RUTÊNIO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MICROESTRUTURAIS DE POLÍMEROS OBTIDOS VIA ROMP.
5. 34^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011.
PIRROLIDINA ATUANDO COMO VERSÁTIL LIGANTE ANCILAR EM COMPLEXO DE RU(II) PARA ROMP.
6. 34^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011.
INFLUÊNCIA DE DIFERENTES AMINAS CÍCLICAS NA REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE RU EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE.

7. VII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2010.
POLYMERIZATION VIA METATHESIS OF NORBORNENE IN AIR ATMOSPHERE DRIVEN BY THE ANCILARY LIGANDS IN RU-AMINE COMPLEXES.
8. 18º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 2010.
ATIVIDADE DO COMPLEXO $[RuCl_2(PPh_3)_2PIRROLIDINA]$ EM REAÇÕES DE ROMP DE NORBORNENO E NORBORNADIENO EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO OU AR.
9. WORKSHOP DE PÓS-GRADUAÇÃO: A NOVA ERA DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IQSC, 2010.
INFLUÊNCIA DOS LIGANTES ANCILARES NO COMPLEXO DE RU(II) NA ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE ROMP.
10. WORKSHOP DE PÓS-GRADUAÇÃO: A NOVA ERA DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IQSC, 2010.
COMPLEXOS DE CU(II) E NI(II) COM LIGANTES QUELANTES ORGÂNICOS COMO FONTES DE METAIS NAS ELETRODEPOSIÇÕES EM AÇO 1010.
11. 33ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2010.
INFLUÊNCIA DE N-HETEROCICLICOS SATURADOS EM CATALISADORES DO TIPO $[RuCl_2(PPh_3)_2(=CHR)L]$ PARA POLIMERIZAÇÃO DE NORBORNENO VIA ROMP
12. 17º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 2009.
INFLUÊNCIA DE LIGANTES QUELANTES ORGÂNICOS NA OBTENÇÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE COBRE E NÍQUEL.

13. 16° SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 2008.
INFLUÊNCIA DE LIGANTES QUELANTES ORGÂNICOS NA OBTENÇÃO DE
ELETRODEPÓSITOS DE COBRE.

14. XIV BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2008.
COPPER(II) COMPLEXES WITH ELECTROPLATING ORGANIC ADDITIVES
FOR ELETRODEPOSITION BATHS